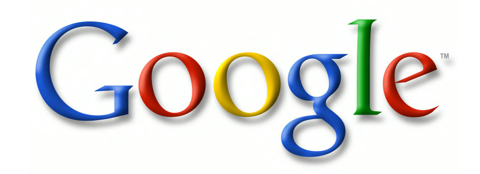


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

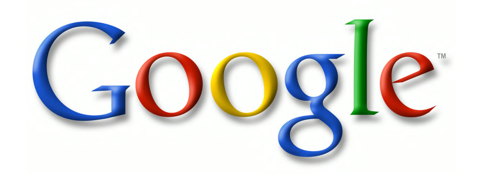
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

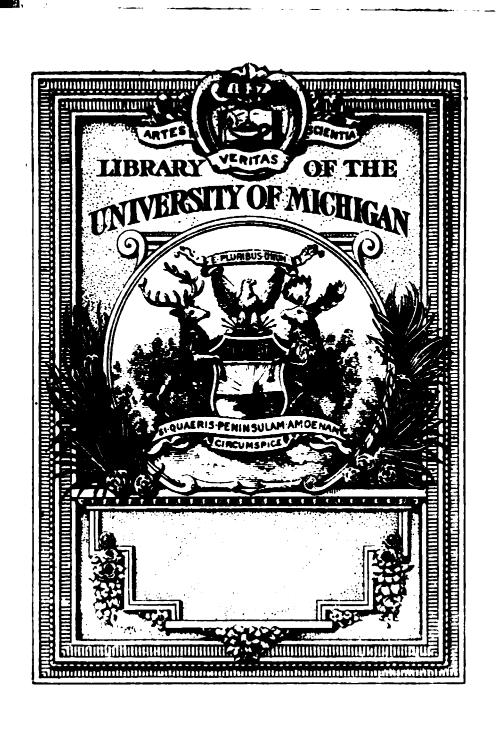
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

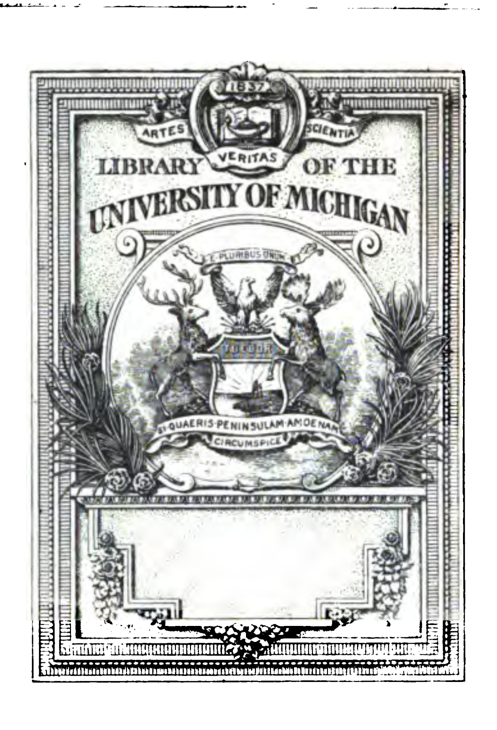
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

CHEMICAL
LIBRARY
QD
251
.R536
1894




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

CHEMIC
LIBRAR
QD
251
.R53(
189

V. v. Richter's

CHEMIE

DER

56704

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

SIEBENTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

VON

Dr. R. Anschütz,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

ZWEITER BAND.

CARBOCYCLISCHE UND HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

Unter Mitwirkung von **Dr. G. Schroeter** in Bonn.

BONN

VERLAG VON FRIEDRICH COHEN

1896.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser und Verleger vor.

Vorwort.

Der zweite und letzte Band der siebenten Auflage von Victor von Richter's organischer Chemie enthält in vollständiger Umarbeitung diejenigen Kapitel der früheren Auflage, in welchen die ringförmigen Kohlenstoffverbindungen, die carbocyclischen und heterocyclischen organischen Körper gelehrt werden. Sie nehmen jetzt in Folge meiner Behandlung des Stoffes nicht viel mehr Raum ein als früher, obschon das mittlerweile bedeutend vermehrte Material mit thunlicher Vollständigkeit darin mitzutheilen war.

Abweichend von der Anordnung in der sechsten Auflage stehen die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe zusammen mit verwandten Ringsystemen hinter den carbocyclischen Verbindungen. Auf diese Weise bilden die tri-, tetra- und pentacarbocyclischen Körper den Uebergang von der Fettreihe zu den hexacarbocyclischen Verbindungen, den aromatischen und hydroaromatischen Substanzen.

Für die einkernigen aromatischen Substanzen wurde im Grossen und Ganzen die alte Anordnung beibehalten, mit Aussonderung der hydroaromatischen Verbindungen. Da die Chemie der vom Benzol sich ableitenden Stickstoffverbindungen einen so grossartigen Aufschwung genommen hat, so habe ich in den einleitenden Bemerkungen über diese Körperklassen (S. 48) den Versuch gemacht, eine bequemere Uebersicht über diesen verwickelten Gegenstand zu gewinnen.

Bei den zur Heteroringbildung besonders geeigneten Körperklassen sind die Condensationsreactionen stets in schematischer Weise übersichtlich zusammengestellt (vgl. alphabetisches Register: Heteroringbildung).

Auf die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte (S. 164) war die in dem ersten Band für die aliphatischen Alkohole

und ihre Oxydationsproducte befolgte Gliederung zu übertragen mit dem Unterschied, dass die Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten für sich einen Abschnitt bilden (S. 261).

An die einkernigen aromatischen Verbindungen reihen sich die einkernigen hydroaromatischen Verbindungen oder Hydrobenzolderivate (S. 286). Hierauf folgen die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe: Phenylbenzole, Polyphenylfettkohlenwasserstoffe (S. 320) und die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen (S. 380).

Vor die heterocyclischen Verbindungen habe ich die Glycoside und Pentoside, Bitterstoffe und natürlichen Farbstoffe unbekannter Constitution gestellt.

Die heterocyclischen Verbindungen sind wie die carbocyclischen Verbindungen nach der Gesammtzahl der den Ring bildenden Atome und der Anzahl der an der Ringbildung betheiligten Heteroatome geordnet. An die einfachen Ringsysteme, z. B. die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe liessen sich durch Verschiebung hinter sämmtliche carbocyclische Verbindungen nicht nur zwanglos die phenylirten und naphtylirten Abkömmlinge, sondern auch die condensirten Ringsysteme reihen, die denselben Heteroring enthalten. Auf Einzelheiten, wie die Uebersicht über die Heteroringsysteme (S. 434), die Anordnung und Nomenklatur der Azole (S. 476) u. a. m. sei hier kurz hingewiesen.

Die Pflanzenalkaloïde sind als geschlossenes Ganze, in vier Gruppen gegliedert, hinter die ein Stickstoffatom enthaltenden sechsgliedrigen Ringsysteme getreten.

An der Hand dieser Bemerkungen wird es nicht schwer fallen, sich in dem vorliegenden Werke zurechtzufinden.

Die Bearbeitung der cyclischen organischen Verbindungen war ungleich mühsamer, als die der Fettkörper. Galt es doch einen Wissensstoff in übersichtlicher Form neu darzustellen, der in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie doppelt so viel Raum einnimmt, als die aliphatische Chemie und weit schwerer als diese zu übersehen ist. Dazu kommt, dass ich für dieses weite Gebiet die neu erscheinende Auflage des unentbehrlichen Handbuches von Beilstein nur bis zu den aromatischen Carbonsäuren benutzen konnte. Da mich nun Arbeiten anderer Art die ersten fünf Monate des Jahres 1895 völlig in Anspruch nahmen, so veranlasste ich Herrn Dr. Georg Schroeter, Assistenten am hiesigen chemischen Institut, die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe von der Diphenylaethangruppe (S. 365) an, sowie die heterocyclischen Verbindungen nach dem von mir entworfenen Plan

selbständig umzuarbeiten, wozu ich ihm die bis Ende 1894 von mir gesammelte Literatur zur Verfügung stellte.

In dem letzten Drittel dieses Bandes sind von mir nur die folgenden Abschnitte verfasst: Die Glycoside und Pentoside und die darauf folgenden beiden Gruppen (S. 426—431), der sonst noch nicht veröffentlichte, von Kekulé im Jahre 1890 in der deutschen chemischen Gesellschaft vorgetragene Beweis für die Constitution des Pyridins (S. 518), das Piperidin (S. 532) und die Pflanzenalkaloïde (S. 554), bei denen ich die Auf- und Abbaureactionen schematisch dargestellt habe.

Mit unermüdlichem Fleiss und unverdrossener Hingebung bewältigte Herr Schroeter seine theilweise recht schwierige Aufgabe, er nahm mir ferner die Last der ersten Correctur ab, verglich die zahlreichen Literaturangaben und half mir das alphabetische Register bearbeiten. Den ihm für seine werthvolle Hülfe gebührenden Dank auch öffentlich auszusprechen, ergreife ich gern die sich mir hier bietende Gelegenheit.

Bonn, im December 1895.

R. Anschütz.

Inhalts-Verzeichniss.

III. Heterocyclische Verbindungen 432.

II. Carbocyclische Verbindungen.

(Verbindungen, die Kohlenstoffringe enthalten.)

An die im ersten Band dieses Werkes[1]) behandelten Methanderivate, die offene Kohlenstoffketten enthalten, schliessen sich die organischen Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen, die wir als carbocyclische Verbindungen bezeichnen. Ihnen stehen die azocyclischen Verbindungen gegenüber mit einem nur aus Stickstoffatomen bestehenden Ring, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Abkömmlinge. Man nennt die carbocyclischen Verbindungen gewöhnlich isocyclische Verbindungen, obgleich dieser letztere Ausdruck zu umfassend ist, da er überhaupt Verbindungen bezeichnet, die einen aus Atomen eines und desselben, beliebigen Elementes gebildeten Ring enthalten. Den isocyclischen Verbindungen stehen die heterocyclischen Verbindungen gegenüber, bei denen sich an der Ringbildung die Atome verschiedener Elemente betheiligt haben (I, 71).

Die carbocyclischen Grundkohlenwasserstoffe sind die mit den Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomeren ringförmigen Kohlenwasserstoffe, die aus drei bis sieben Methylengruppen bestehen. Man bezeichnet dieselben entweder nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Methylengruppen als *Polymethylene*, oder nach den normalen, mit ihnen isomeren Olefinen unter Vorsetzung eines R als R-, d. h. *Ring-olefine* (B. **21**, 2720 Anm.; **26**, 1085 Anm.) oder nach den Genfer Beschlüssen (I, 48) mit dem Namen der normalen Paraffine gleicher Kohlenstoffatomzahl unter Vorsetzung von „cyclo“ als [*Cycloparaffine*]. Man bevorzugt von diesen drei Bezeichnungsweisen die erste und die dritte.

Trimethylen [Cyclopropan] .	$CH_2\diagdown$ CH_2 $\dot{C}H_2\diagup$
Tetramethylen [Cyclobutan] .	$CH_2\text{-}CH_2$ $\dot{C}H_2\text{-}\dot{C}H_2$
Pentamethylen [Cyclopentan]	$CH_2\text{-}CH_2\diagdown$ CH_2 $\dot{C}H_2\text{-}CH_2\diagup$
Hexamethylen [Cyclohexan] .	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2$ $\dot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2$
Heptamethylen [Cycloheptan]	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\diagdown$ CH_2. $\dot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\diagup$

Das Hexamethylen heisst auch Hexahydrobenzol und das Heptamethylen Suberan.

[1]) Der erste Band dieses Werkes wird stets als: I mit zugefügter Seitenzahl citirt.

Wie sich an die Paraffine die Olefine und Diolefine schliessen, so an die [Cycloparaffine]: [Cyclolefine], [Cyclodiolefine] und [Cyclotriolefine].

Eine besondere Bedeutung beansprucht von den carbocyclischen Gebilden das Benzol, der Grundkohlenwasserstoff der sog. aromatischen Substanzen oder Benzolderivate, der zahlreichsten Klasse organischer Verbindungen. Nimmt man nach dem Vorgang von Aug. Kekulé in dem Benzol einen Ring von 6 Kohlenstoffatomen an, die sich miteinander in abwechselnder doppelter und einfacher Bindung befinden — eine Annahme, die in diesem Werke bevorzugt wird — so ist das Benzol ein Cyclotriolefin:

$$\text{Benzol [Cyclohexatriën]}\quad CH\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\!\nearrow CH-CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow\end{matrix}CH.$$

Durch Addition von Wasserstoff gelingt es, das Benzol in Hexahydrobenzol, Hexamethylen oder Cyclohexan zu verwandeln. In immer wachsender Zahl werden Umwandlungsproducte aromatischer Verbindungen bekannt, die sich auf das Dihydro- oder Tetrahydrobenzol — [Cyclohexadiën] und [Cyclohexen] — als Grundkohlenwasserstoffe zurückführen lassen, und die man im Verein mit den Hexamethylen- oder Hexahydrobenzolabkömmlingen als hydroaromatische Verbindungen zu bezeichnen pflegt. Zu diesen gehören auch viele in der Natur vorkommenden Verbindungen, vor allem die Terpene. Bei strenger Befolgung des hier entwickelten Systems würden sich hinter jedes Cycloparaffinsystem die entsprechenden Cycloolefinsysteme mit derselben Kohlenstoffatomzahl reihen. Allein die Behandlung der hydroaromatischen Verbindungen setzt so sehr die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraus, dass wir die ersteren nicht vor, sondern hinter die letzteren stellen. An die tricarbo-, tetracarbo- und pentacarbocyclischen Verbindungen schliessen wir die wenig zahlreichen heptacarbocyclischen Verbindungen, hierauf folgen die hexacarbocyclischen Verbindungen.

Die aromatischen Substanzen zeigen in vieler Hinsicht ein eigenartiges, von dem der aliphatischen Verbindungen abweichendes Verhalten. Dagegen nähern sich die hydroaromatischen Verbindungen, wie auch die bekannten tri-, tetra-, penta- und heptacarbocyclischen Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten den gesättigten, oder falls sie im Ring doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, den ungesättigten aliphatischen Substanzen. Man bezeichnet daher diese Klassen von Verbindungen im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen als aliphatisch-cyclische oder alicyclische gesättigte und ungesättigte Verbindungen (B. 22, 769).

Die Untersuchung der carbocyclischen Verbindungen hat gelehrt, dass der Trimethylenring sich leichter aufspaltet, wie der beständigere Pentamethylen- oder Hexamethylenring, während der Heptamethylenring sich schwieriger bildet und octocarbocyclische Verbindungen noch nicht mit Sicherheit erhalten werden konnten.

Aehnliche Erscheinungen sind uns bei der Bildung einiger heterocyclischer aliphatischer Substanzreihen, z. B. den Lactonen (I, 337), den Lactamen (I, 355) und den Dicarbonsäureanhydriden (I, 421) u. a. m. entgegengetreten. Bei den Oxysäuren (I, 328) wurde eine Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten angedeutet, welche das Ausbleiben der Bildung von α- und β-Lactonen gegenüber der Leichtigkeit, mit der sich γ- und δ-Lactone bilden, verständlich machen sollte. Ein Erklärungsversuch der verschiedenen Beständigkeit des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenrings ist die

Spannungstheorie von A. v. Baeyer (B. **18**, 2278; **23**, 1275). Diese Theorie geht von folgender Annahme aus: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in Richtungen, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen regelmässigen Tetraëders verbinden und demnach miteinander einen Winkel von $109^0\ 28'$ bilden". Diese vier Verbindungslinien werden Axen genannt.

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, welche jedoch mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat." Die Annahme von Valenzkräften, die unter einem Winkel wirken, ist ausgeschlossen, die Grösse des Ablenkungswinkels ist ein Maass für die Spannung. „Beim Aethylen erfährt die Richtung der Anziehung für beide Valenzen jedes Kohlenstoffatoms eine gleich grosse Ablenkung, bis die Richtungen parallel geworden sind. Der Ablenkungswinkel ist bei Aethylen $\frac{109^0\ 28'}{2} = 54^0\ 44'$. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen miteinander machen müssen, 60^0, die Ablenkung einer jeden $^1/_2\ (109^0\ 28' - 60^0) = 24^0\ 44'$".

In derselben Art ergeben sich die folgenden Ablenkungen:

für Tetramethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 90^0) = 9^0\ 44'$
für Pentamethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 108^0) = 0^0\ 44'$
für Hexamethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 120^0) = -5^0\ 16'$.

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass bei Tetra-, Penta- und Hexamethylen die Kohlenstoffatome in derselben Ebene, der Ringebene, liegen.

In dem Dimethylen oder Aethylen hat die grösste Ablenkung der Richtung der Anziehung beider Valenzen stattgefunden, in ihm herrscht die grösste Spannung, es ist der lockerste Ring, der nicht nur durch Chlor, Brom und Bromwasserstoff, sondern auch durch Jod gesprengt wird. Das Trimethylen addirt weit schwieriger. Tetra-, Penta-, Hexamethylenringe verhalten sich nicht mehr wie ungesättigte Verbindungen, sie sind gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumpermanganat sehr beständig. In Uebereinstimmung mit diesen Ansichten zeigte die Bestimmung der Verbrennungswärmen der einfachsten Cycloparaffine eine beträchtliche Abnahme vom Tri- bis zum Hexamethylen (B. **25**, R. 496). Nach Baeyer's Spannungstheorie bildet sich der Pentamethylenring noch leichter wie der Hexamethylenring, eine Folgerung, die der Anstoss wurde zu einer Reihe erfolgreicher Versuche, Pentamethylenderivate zu bereiten (I, 445).

Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinkörpern.

Eine besondere Bedeutung beanspruchen die Methoden, nach welchen offene Kohlenstoffketten in geschlossene Kohlenstoffketten umgewandelt werden. Im Hinblick auf die früher gegebene Begriffsbestimmung von Kernsynthesen als Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, miteinander in Verbindung treten (I, 78), ist jede Umwandlung einer offenen in eine geschlossene Kohlenstoffkette eine Kernsynthese. In der That sind es bekannte kernsynthetische Methoden, durch deren Anwendung auf geeignete aliphatische Substanzen man die Ringschliessung unter Bildung von Cycloparaffinkörpern herbeigeführt hat. Die Thatsachen, um die es sich hier handelt, sind bereits im ersten Band an den verschiedensten Stellen zu erwähnen gewesen. Sie bilden als Uebergangsreactionen die genetische Verknüpfung des Gebietes der Paraffine mit dem Gebiet der Cycloparaffine; die wichtigsten derselben sollen daher übersichtlich zusammengestellt werden:

1) Cycloparaffine selbst entstehen durch Einwirkung von Natrium (I, 78, 103) auf dibromsubstituirte Paraffine, die Bromwasserstoffsäureester der Glycole:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} \downarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2-CHBr.CH_3\\CH_2-CH_2Br\end{matrix} \downarrow \begin{matrix}CH_2-CHCH_3\\CH_2-CH_2\end{matrix} \qquad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CHBrCH_3\\CH_2-CH_2Br\end{matrix} \downarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CHCH_3\\CH_2-CH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2Br\\CH_2-CH_2-CH_2Br\end{matrix} \downarrow \begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}$$

2) Intramolekulare Pinakonbildung. Bei der Reduction der Ketone entstehen neben secundären Alkoholen: ditertiäre Glycole, die Pinakone (I, 290, 319). Reducirt man das Diacetylpentan, so entsteht neben einem aliphatischen disecundären Glycol ein ditertiäres Glycol, ein cyclisches Pinakon:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO.CH_3\\CH_2-CH_2-CO.CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH(OH)CH_3\\CH_2-CH_2-CH(OH)CH_3\end{matrix} \\ CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-C(OH)CH_3\\CH_2-CH_2-C(OH)CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

3) Intramolekulare Acetessigestercondensation. Lässt man Natrium auf Adipinsäureester einwirken, so erfolgt unter intramolekularer, der Acetessigesterbildung entsprechender Condensation die Entstehung eines cyclischen β-Ketoncarbonsäureesters (I, 445):

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOC_2H_5\\CH_2-CH_2-COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[-C_2H_5OH]{} \begin{matrix}CH_2-CH-COOC_2H_5\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$$

Oxalessigestercondensation: Aus Oxalester und Glutarsäureester mit Natriumaethylat entsteht Diketopentamethylendicarbonsäurester:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CO_2C_2H_5\\CH_2-CO_2C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH-CO\\CH-CO\end{matrix} (CO_2C_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH.$$

4) Malonsäureestersynthesen und Acetessigestersynthesen: Bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Dinatriummalonsäureester entstehen Cycloparaffindicarbonsäureester (W. H. Perkin jun.):

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ \dot{C}H_2.Br \end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!>\!C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$$

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$$

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2.Br \\ \dot{C}H_2-CH_2.Br \end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$$

Durch Einführung der Bromadditionsproducte von Olefinmono- und Olefindicarbonsäureestern an Stelle von Alkylenbromiden ist diese Reaction zur Darstellung zahlreicher Trimethylenderivate verwendet worden.

Lässt man auf 1,4-Dibrom-n-pentan Natriumacetessigester einwirken, so entsteht 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester (B. **21**, 742):

$$\begin{matrix} CH_2.CHBrCH_3 \\ \dot{C}H_2.CH_2.Br \end{matrix} + 2\begin{matrix} CHNa.CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}O.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH\overset{CH_3}{} \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\!<\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ COCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}OCH_3 \end{matrix} + 2NaBr.$$

5) Aus den Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester, dem Dinatriummethylen-, Dinatriumaethylendimalonsäureester u. a. m., nimmt Jod oder Brom das Natrium unter Ringschliessung heraus (I, 512), wie Jod den Natriumacetessigester in Diacetbernsteinsäureester, den Mononatriummalonsäureester in Dimalonsäureester umwandelt. Aus den so gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren entstehen durch Abspaltung von 2 CO_2 Cycloparaffindicarbonsäuren (W. H. Perkin jun.):

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CNa(CO_2C_2H_5)_2 \\ CNa(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2\!<\!\begin{matrix} C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \dot{C}(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2\!<\!\begin{matrix} CHCO_2H \\ \dot{C}HCO_2H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2 \\ \dot{C}H_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CHCO_2H \\ \dot{C}H_2-\dot{C}HCO_2H \end{matrix}$$

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CHCO_2H \\ CH_2-\dot{C}HCO_2H \end{matrix}$$

Ebenso verhält sich die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureesters (I, 509) gegen Jod.

6) Cyclische Ketonbildung. Wie die Calciumsalze der Paraffinmonocarbonsäuren bei der Destillation für sich offene Ketone liefern, so entstehen aus den Calciumsalzen einiger höherer normalen Paraffindicarbonsäuren bei der trockenen Destillation cyclische Ketone (J. Wislicenus) (I, 445):

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-CO_2 \end{matrix}\!>\!Ca \;\downarrow\; \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!CO \qquad CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO_2 \\ CH_2-CH_2-CO_2 \end{matrix}\!>\!Ca \;\downarrow\; CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CO_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CO_2 \end{matrix}\!>\!Ca \;\downarrow\; \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$$

7) Aliphatische Diazoverbindungen, wie Diazomethan (B. **27**, 1888) und Diazoessigester (I, 361, 448), addiren sich an Olefinmono- und -dicarbonsäureester unter Bildung cyclischer Azoverbindungen oder Pyrazolinverbindungen, die leicht unter Abspaltung von Stickstoff in Trimethylenabkömmlinge übergehen (E. Buchner):

$$\begin{matrix} N=N \\ \diagdown\;\diagup \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ \| \\ CHCO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} N=N-CHCO_2C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CHCO_2C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} CH_2\!<\!\begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} N=N \\ \diagdown\;\diagup \\ CO_2C_2H_5CH \end{matrix} + \begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N=N-CHCO_2C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CO_2C_2H_5CH-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} CO_2C_2H_5CH\!<\!\begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

I. Tri-, tetra-, penta- und heptacarbocyclische Verbindungen.

Hauptsächlich werden in diesem Kapitel die Cycloparaffine der genannten Kohlenstoffatomzahl und ihre Abkömmlinge abgehandelt, die sich von den mit ihnen isomeren Olefinen und deren Abkömmlingen unterscheiden durch die weit geringere meist gänzlich fehlende Fähigkeit, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zu addiren und durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung (B. **23**, 704).

A. Trimethylengruppe.

Trimethylen [*Cyclopropan*] $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2$ ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid (I, 102, 134) mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. **20**, R. 706). Es verbindet sich noch mit Brom und mit Jodwasserstoff, aber schwieriger als Propylen $CH_2{=}CHCH_3$. Durch MnO_4K-Lösung wird Trimethylen nicht oxydirt (B. **21**, 1282). **Methyltrimethylen**, Sdep. 4° (B. **28**, 22). **Monochlortrimethylen**, Sdep. 43° (B. **24**, R. 637). **Dichlortrimethylen**, Sdep. 74° (B. **25**, 1954).

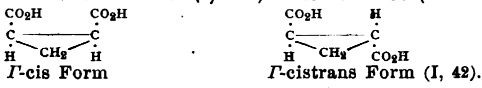
Acetyltrimethylen $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH.COCH_3$, Sdep. 113°, s. Acetyltrimethylencarbonsäure (S. 7).

Trimethylencarbonsäuren (A. **284**, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 4), 5) und nach der nur zu Trimethylenabkömmlingen führenden Methode 7) (S. 5). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch CO_2-Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (I, 200).

Trimethylencarbonsäure $C_3H_5.CO_2H$, Schmp. 18°, Sdep. 183°, isomer mit Crotonsäure, entsteht neben Butyrolacton (I, 340) durch Erhitzen aus

Trimethylen-1,1-dicarbonsäure (*Vinaconsre*) $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$, Schmp. 140° (s. Methode 4) S. 4). Uebergang in Butyrolactoncarbonsäure (I, 473). Mit BrH geht sie in Bromaethylmalonsäure $BrCH_2CH_2.CH(CO_2H)_2$ über, sie addirt auch Brom (B. **18**, 3314), aber durch NO_3H, MnO_4K, wie durch nascirenden Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. **23**, 704; **28**, 8).

Trimethylen-1,2-dicarbonsäure ist in 2 isomeren Modificationen bekannt, die man als cis- und cistrans-Form (I, 200) unterscheidet (A. **245**, 128):



Γ-cis Form Γ-cistrans Form (I, 42).

cis-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure**, Schmp. 139°, Anhydrid Schmp. 59°, entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und 1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen. cistrans-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure**, Schmp. 175°. Ihr Methylester, Sdep. etwa 210°, entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 7) S. 5 neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. **27**, 1888).

Trimethylen-1,2-tricarbonsäure $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \vdots\\ CHCO_2H\end{matrix}$, schmilzt bei 187⁰ unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Sdep. 276⁰, entsteht aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4 (B. **17**, 1187) und aus α-Bromacrylsäureester (B. **20**, R. 140, 258).

Sym. **Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure** $CO_2HCH<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \vdots\\ CHCO_2H\end{matrix}$, cis-Form Schmp. 150—153⁰, cistrans-Form Schmp. 220⁰. Anhydrid, Schmp. 187⁰, Sdep. 265⁰. Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. **17**, 1652), die cistrans-Säure aus Fumarsäurediazoessigester (B. **23**, 2583). Alkyltrimethylentricarbonsäuren s. B. **27**, 868.

Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure $CH_2<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \vdots\\ C(CO_2H)_2\end{matrix}$ geht bei 200⁰ in das Anhydrid der cis-1,2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, Schmp. 43⁰, Sdep. 187⁰ (12 mm), entsteht nach Bildungsweise 5) S. 5 (B. **23**, R. 241).

Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure $(CO_2H)_2C<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \vdots\\ CHCO_2H\end{matrix}$ geht bei 95—100⁰ in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Sdep. 246⁰, entsteht aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4. cis-1,2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei 196—198⁰.

Trimethylen-ketoncarbonsäuren. Von dem nicht bekannten Keto- oder Oxotrimethylen $CO<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}$ leitet sich vielleicht die **Tetrinsäure** $\begin{matrix}CO_2H\\ CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}$ (I, 373) ab.

Acetyltrimethylencarbonsäure $\begin{matrix}CO_2H\\ CH_3CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}$ zerfällt bei 200⁰ in CO_2 und Acetyltrimethylen (S. 6). Der Aethylester, Sdep. 195⁰, entsteht aus Aethylenbromid und Natriumacetessigester (B. **17**, 1440) neben Diacetyladipinsäureester (I, 509).

Methylcyclopropendicarbonsäure $CH_3CH<\begin{matrix}C(CO_2H)\\ \vdots\vdots\\ C(CO_2H)\end{matrix}$, Schmp. 200⁰, s. B. **26**, 750.

B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschliessungsmethoden 1), 4) und 5) Verwendung.

Methyltetramethylen $\begin{matrix}CH_2-CHCH_3\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$, Sdep. 39—42⁰, nach Methode 1) S. 4.

Tetramethylen-methylamin $C_4H_7.CH_2NH_2$, Sdep. 83⁰, aus dem Nitril der Tetramethylencarbonsäure (s. u.) durch Reduction.

Tetramethylen-methylcarbinol $C_4H_7.CH(OH)CH_3$, Sdep. 144⁰, aus dem entsprechenden Keton.

Tetramethylen-diaethylglycol $[C_4H_7C(OH)C_2H_5]_2$, Schmp. 95⁰, aus dem Tetramethylenaethylketon durch Reduction.

Tetramethylen-methyl- und -aethylketon, Sdep. 135⁰ und 145⁰, aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. **25**, R. 371). **Ditetramethylenketon** $(C_4H_7)_2CO$, Sdep. 205⁰, aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

Tetramethylencarbonsäure $C_4H_7CO_2H$, Sdep. 194⁰, riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1-Dicarbonsäure. Aethylester Sdep. 160⁰; Chlorid Sdep. 142⁰; Anhydrid Sdep. 160⁰; Amid Schmp. 130⁰; Nitril Sdep. 150⁰ (B. **21**, 2692).

Tetramethylen-1-dicarbonsäure schmilzt bei 155⁰, wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Sdep. 224⁰, entsteht nach Methode 4) S. 4.

cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp. 137°, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid Schmp. 77°, Sdep. 271° (B. **26**, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° entsteht die trans-Säure vom Schmp. 131° (B. **27**, R. 734).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure s. A. **256**, 198.

Diacetyltetramethylendicarbonsäureester entsteht nach Methode 5) S. 5 (B. **19**, 2048).

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure schmilzt bei 145—150°, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 5) S. 5.

C. Pentacarbocyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarbocyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarbocyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab. Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden 1), 3), 4), 5) und 6) S. 4 u. 5 erhalten, sondern auch aus hexacarbocyclischen Ringorthodiketonen durch intramolekulare Atomverschiebung, wie Benzilsäure aus Benzil (I, 46), s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 28, 29) wieder begegnen. Ferner sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich als Abkömmling des noch unbekannten Kohlenwasserstoffs

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_2 & & \\ CH_2 & & | & & CH_2 \\ | & & CH_2 & & | \\ CH_2 & & | & & CH_2 \\ & & CH_2 & & \end{array}$$

zu betrachten ist, liefert bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron und die Camphersäure. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. **Kohlenwasserstoffe.** **Pentamethylen**, *R-Penten*, [*Cyclo-Pentan*] $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ \vdots \\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$, Sdep. 50°, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. **Methylpentamethylen**, Sdep. 70°, aus 1,5-Dibrom-n-hexan. [**1,2-Methylaethylcyclopentan**], Sdep. 124°.

[**Cyclopenten**] $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CH_2\\ \vdots \\ \searrow CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$, Sdep. 45°, aus Pentamethenyljodür mit Kali (A. **275**, 331), [**Perchlorcyclopenten**] C_5Cl_8, Schmp. 41°, Sdep. 283°, aus [Perchlor-ketocyclopentenon] mit PCl_5 (B. **28**, 2214). [**Methylcyclopenten**] $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH.CH_2\\ \vdots \\ \searrow CH_2.CH_2\end{smallmatrix}$, Sdep. 70°, aus [3-Methylcyclopentanol] mit $ZnCl_2$ (B. **26**, 775), liefert bei der Oxydation α-Methylglutarsäure (I, 444).

2. **Alkohole.** [**Cyclopentanol**] $C_5H_9.OH$, Sdep. 139⁰. Bromür Sdep. 137⁰; Jodür Sdep. 164⁰; Amin Sdep. 107⁰ (A. **275**, 322). [**3-Methylcyclopentanol**] $HOCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CHCH_3}{CH_2-CH_2}$, Sdep. 49⁰ (12 mm). Amin Sdep. 42⁰ (12 mm) (B. **25**. 3519; **26**, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. [**2-Methylcyclopentanol**] $HO.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH_2}{CH_2\text{———}CH_2}$, Sdep. 148⁰, aus [Methylcyclopentenon] (s. u.).

3. **Ketone.** Die aus adipinsaurem und β-methyladipinsaurem Calcium (I, 445) nach Methode 6) S. 5 erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbocyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. **Adipinketon** [*Cyclopentanon*], *Ketopentamethylen* $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}$, Sdep. 130⁰, findet sich in den *Holzölen* und entsteht auch aus 2-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 10) beim Verseifen. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutarsäure (I, 443). Oxim Schmp. 120⁰ (A. **275**, 312). [**3-Methylcyclopentanon**] $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CHCH_3}{CH_2-CH_2}$, Sdep. 142⁰ (B. **25**, 3517), riecht wie Campherphoron (s. d.), das ebenso wie das Tanacetophoron zu den [Cyclopentanonen] gehört. Die beiden zuletzt genannten Phorone werden im Anschluss an den Campher abgehandelt.

1,2-Acetylmethyl-pentamethylen $CH_3CO.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)-CH_2}{CH_2\text{----}CH_2}$, Sdep. 170⁰, aus der entsprechenden Carbonsäure (s. u.).

[**Methylcyclopentenon**] $CH_3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow CO.CH_2}{\searrow CH.CH_2}$, Sdep. 157⁰, findet sich im Holzöl. Oxim Schmp. 128⁰ (B. **27**, 1538). **Hexachlorketo-R-penten** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2.CCl_2}{CCl=CCl}>CO$, Schmp. 31⁰, Sdep. 156⁰ (80 mm) und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CCl_2}{CCl.CCl_2}>CO$, Schmp. 92⁰, Sdep. 148⁰ (75 mm), entstehen durch Oxydation mit CrO_3 aus den entsprechenden α-Oxysäuren, die aus o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 28) (B. **24**, 926; **25**, 2697).

Auf ähnliche Weise wie die gechlorten Keto-R-pentenone wurde **Mono-, Di-, Trichlor-o-diketopentamethylen** von dem Phenol und der Chloranilsäure ausgehend erhalten. Mit H_2S geht das Monochlordiketon in α-Thiophenaldehyd (s. d.), mit Ammoniak in Chlorpyridin über (B. **22**, 2827). Aus chloranilsaurem Kalium mit Chlor oder Brom und Wasser entsteht **Trichlortriketo-pentamethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CCl_2}{CO.CHCl}>CO$, Schmp. 125⁰ (B. **25**, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das **Tetrachlordiketo-R-penten** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl-CO}{CCl-CO}>CCl_2$, Schmp. 75⁰, Sdep. 148⁰ (27 mm), gewonnen (S. 28) (B. **24**, 916; **25**, 2225).

Pentaketopentamethylen ist die Leukonsäure (S. 8), die durch Oxydation aus Krokonsäure entsteht.

4. **Carbonsäuren.** [**Cyclopentancarbonsäure**] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CHCO_2H$, Sdep. 214⁰, riecht unangenehm schweissartig, sie wurde aus der α-Oxysäure erhalten (A. **275**, 337). [**2-Methylcyclopentancarbonsäure**] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2.CH_2\text{——}}>CHCO_2H$, Sdep. 219⁰, entsteht aus der α-Acetylverbindung (S. 10) mit Alkalilauge. Beide Monocarbonsäuren bilden sich auch aus den entsprechenden 1-Dicarbonsäuren: [**Cyclopentan-1-dicarbonsäure**] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>C(CO_2H)_2$, Schmp. 177⁰ und [**2-Methylcyclopentan-1-dicarbonsäure**], Schmp. 174⁰, deren Ester nach Methode 4)

S. 4 dargestellt wurden (B. **26**, 2246; **27**, 1228). Die [Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure] ist in 2 Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 5) S. 5 erhaltenen [Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure] beim Erhitzen (B. **18**, 3246).

Camphersäure, wahrscheinlich 2-Dimethylcyclopentanon-1,3-dicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

5. Alkoholcarbonsäuren.

[α-Oxycyclopentancarbonsäure] $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vdots\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO_2H\\ OH\end{matrix}$, Schmp. 103°, aus [Cyclopentanon], CNH und Salzsäure (A. **275**, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylencarbonsäure. **[Hexachlor-α-oxycyclopentencarbonsäure]** $\begin{matrix}CCl_2-CCl_2\\ \vdots\\ CCl=CCl\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO_2H\\ OH\end{matrix}$ entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-o-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. **23**, 824). Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon* $\begin{matrix}CCl=CCl-C-CO\\ |\qquad\quad \|\\ CCl=CCl-C-CCl\end{matrix}\!>CCl$ (A. **272**, 243). **Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure** $\begin{matrix}C(OH)-CCl_2\\ \vdots\\ CCl-\;-CH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO_2H\\ OH\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. **22**, 2827).

6. Ketoncarbonsäuren.

2-Ketopentamethylen-carbonsäureester $\begin{matrix}CH_2.CH\\ \vdots\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!>CO\;\; CO_2C_2H_5$, aus Adipinsäureester nach Methode 5) S. 5, beim Verseifen giebt er Ketopentamethylen. **1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\ \vdots\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO.CH_3\end{matrix}$, nach Methode 4) S. 4 aus 1,2-Dibrom-n-pentan erhalten (B. **21**, 742). Sym. **Ketopentamethylencarbonsäure** $CO<\!\begin{matrix}CH_2.CHCO_2H\\ \vdots\\ CH_2.CHCO_2H\end{matrix}$, Schmp. 189°, aus Aconitsäureester und Natriummalonsäureester (B. **26**, 373). **[Cyclo-pentan-2,3-dion-1,4-dicarbonsäureester]** $CH_2<\!\begin{matrix}CH.CO\;\; CO_2C_2H_5\\ \vdots\\ CH.CO\;\; CO_2C_2H_5\end{matrix}$ entsteht nach Methode 3) S. 4 aus n-Glutarsäureester und Oxalester (B. **27**, 1353).

D. Heptacarbocyclische Verbindungen.

Die wichtigsten heptacarbocyclischen Verbindungen sind vom Suberon ausgehend erhalten worden. Der leichte Uebergang des Siebener- in den Sechserring spricht dafür, dass bei dem Siebenerring die Grenze der Ringbildung für Kohlenstoffatome erreicht ist; vgl. übrigens A. **275**, 363.

Suberan, *Heptamethylen* [*Cycloheptan*] $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ \vdots\\ CH_2\,CH_2.CH_2\end{matrix}\!>CH_2$, Sdep. 117°, entsteht durch Reduction von Suberyljodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in [Methylcyclohexan] oder Hexahydrotoluol übergeführt (B. **27**, R. 47). **Suberylen** [*Cyclohepten*], Sdep. 114°, aus Suberyljodid mit Kalilauge.

Suberylalkohol $C_6H_{12}.CHOH$, Sdep. 184°, entsteht aus Suberon durch Reduction. Chlorid Sdep. 174°; Amin Sdep. 169° (B. **26**, R. 813).

Suberon [*Cycloheptanon*] $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\ \vdots\\ CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}\!>CO$, Sdep. 180°, riecht

pfeffermünzartig. Es entsteht durch Destillation von suberinsaurem Calcium (I, 446). Bei der Oxydation geht es in Pimelinsäure (I, 445) über. Sein Oxim schmilzt bei 23⁰ und siedet bei 230⁰.

Suberancarbonsäure $C_7H_{13}CO_2H$, eine farblose Flüssigkeit, wurde durch Reduction der Suberensäure $C_7H_{11}CO_2H$, Schmp. 53⁰, mit Natriumamalgam erhalten. Letztere entsteht aus der flüssigen Chlorsuberonsäure mit alkoholischem Kali.

Oxysuberansäure, *Suberylglycolsäure* $C_7H_{12}(OH)CO_2H + {}^1/_2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 89⁰. Sie entsteht aus Suberon mit Blausäure und Salzsäure. Mit conc. Salzsäure geht sie in Chlorsuberonsäure über (A. **211**, 117). **1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxyheptamethylen** $CH_2<{CH_2-CH_2-C(OH)CH_3 \atop CH_2-CH_2-C(OH)CH_3}$ aus Diacetylpentan (I, 319) nach Methode 2) S. 4.

II. Hexacarbocyclische Verbindungen.

Die Chemie der hexacarbocyclischen Verbindungen ist unvergleichlich viel grossartiger und reicher entwickelt, als die Chemie der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Ringsysteme. Wir theilen die hexacarbocyclischen Verbindungen in drei Klassen:

A. **Die einkernigen aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.**

B. **Die einkernigen hydroaromatischen Substanzen.** Dieses Kapitel enthält die Terpengruppe und im Anschluss an diese die Camphergruppe.

D. **Die mehrkernigen aromatischen Substanzen.** Die Grundkohlenwasserstoffe dieser Gruppe enthalten a) mehrere Benzolreste untereinander unmittelbar oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste verbunden, oder aber b) es sind 2 (oder mehr) Kerne so miteinander verbunden, dass ihnen 2 C Atome gemeinsam sind (*Zwillingskerne*, *condensirte Kerne*):

a)

$C_6H_5 \cdot C_6H_5$ Diphenyl	$(C_6H_5)_2>CH_2$ Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2>CHC_6H_5$ Triphenylmethan
$C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5CH=CHC_6H_5$ Stilben	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ Tolan

b)

$C_6H_4>CH_2$ / C_6H_4 (verbunden) Fluoren	$C_{10}H_8$ Naphtalin (s. d.)	$C_{14}H_{10}$ Anthracen (s. d.) u. a. m.

Auf jeden dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Abkömmlinge aller Art zurückführen, ein Gebiet von unermesslicher Ausdehnung. An manche dieser Körper, vor allem an das Naphtalin und seine Derivate, schliessen sich ebenfalls Hydroverbindungen, die jedoch nicht als vierte Klasse für sich, sondern stets im Anschluss an die nicht hydrirten Abkömmlinge des betreffenden Kohlenwasserstoffs abgehandelt werden.

A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden, und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf der von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Benzoltheorie, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt (vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie **2**, 493; A. **137**, 129):

1) „Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die sog. Seitengruppen), weisen alle, im Unterschiede zu den Methanderivaten, den specif. Benzolcharakter auf und sind als *Derivate* des *Benzols* zu bezeichnen."

2) „Das Benzol besitzt eine *symmetrische* Constitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem H Atom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C oder H Atomen lassen sich (ähnlich wie bei den Polymethylenderivaten) nicht nachweisen und sind daher Isomerien unter Derivaten nur bei zwei oder mehreren Seitengruppen möglich" (s. S. 15).

3) „Die Structur des Benzolkerns ist (bei Annahme der gleichen ein- und zweiwerthigen Bindungsweise wie in den Methanderivaten) eine derartige, dass die 6 C Atome oder CH Gruppen sich abwechselnd ein- und zweiwerthig miteinander binden, so dass eine geschlossene ringförmige Kette von 6 Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:

```
                                \   /
                                 C=C
 |  |  |  |  |  |               /   \
 C=C–C=C–C=C        oder     –C     C–
 |              |               \\   //
 └──────────────┘                C–C
                                /   \
```

das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C Atome ist im Benzol C_6H_6 an ein H Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden."

Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols.

Die Abkömmlinge des Benzols kann man durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols ebenso von dem Benzol ableiten wie

die Fettsubstanzen von dem Methan. Die Benzolabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten kann man aus dem Benzol aufbauen und durch Abspaltung oder Abbau der sog. Seitenketten wieder in Benzol zurückverwandeln. Die Beständigkeit des Benzolkerns zeichnet die Benzolderivate vor den Methanderivaten aus; so hält die Oxydationswirkung am Benzolkern im Allgemeinen an, und ebenso die Reduction, welche schliesslich meist zu Cyclohexanabkömmlingen oder Hexahydrobenzolderivaten führt, ohne dass der Benzolring gespalten wird. Die Reduction verknüpft daher die Benzolderivate mit den Cyclohexanderivaten (S. 2).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzolderivate sind häufig ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, was die experimentelle Arbeit wesentlich erleichtert.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die *Halogene* und die Gruppen *Nitro* NO_2 und *Sulfo* SO_3H ersetzt werden:

Chlorbenzol . .	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$ . . . . . C_6Cl_6
Nitrobenzol . .	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_3(NO_2)_3$
Benzolsulfosäure	$C_6H_5SO_3H$	$C_6H_2(SO_3H)_2$	$C_6H_3(SO_3H)_3$

Je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidoverbindungen:

Amidobenzol (Anilin) $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_4(NH_2)_2$ $C_6H_3(NH_2)_3$.

Als Zwischenproducte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperklassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (I, 170, 360 u. a.).

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

C_6H_5OH	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol (Carbolsäure)	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C Affinitäten gebunden (I. 113) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

Der Benzolrest schwächt die basischen Eigenschaften der Amidgruppe und verleiht dem Phenolhydroxyl saure Eigenschaften, er besitzt einen *negativeren* Charakter als die Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Durch Eintritt von einwerthigen Paraffin-, Olefin- und Acetylen-

resten leiten sich die sog. homologen Benzolkohlenwasserstoffe ab, gesättigte und ungesättigte:

C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2.CH_3$	$C_6H_5C_3H_7$ u. a. m.
Benzol	Methylbenzol (Toluol)	Dimethylbenzol	Aethylbenzol	Propylbenzol

$C_6H_5CH{=}CH_2$	$C_6H_5C{\equiv}CH_3$ u. a. m.
Vinylbenzol (Styrol)	Acetenylbenzol.

In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen NO_2 und SO_3H ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen NO_2 und SO_3H substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, entstehen verschiedene Isomere, wie:

Chlortoluol	$C_6H_4Cl.CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5.CH_2Cl$
Dichlortoluol	$C_6H_3Cl_2.CH_3$	Chlorbenzylchlorid	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$
		Benzalchlorid	$C_6H_5CHCl_2$.

Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die Halogenatome in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:

$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2.OH\end{matrix}$
Benzylalkohol	Phenylaethylalkohol	Tolylalkohol,

von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:

$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CH_2.CHO$	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CHO\end{matrix}$
Benzaldehyd	Phenylaethylaldehyd	Tolylaldehyd.

Die Säuren, in denen COOH mit dem Benzolkern verbunden ist, können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$
Benzolcarbonsäure	Benzoldicarbonsäure	Benzoltricarbonsäure
$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	$C_6H_3\begin{matrix}\diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$
Toluylsäure	Phenylessigsäure	Mesitylensäure.

In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, OH u. a. m. ersetzbar.

Bei dieser Auseinandersetzung hat das Benzol die Grundlage gebildet. Die verschiedenen Benzolabkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten wurden sämmtlich als Benzolsubstitutionsproducte aufgefasst. Es liegt auf der Hand, dass man diese Betrachtungsweise auch umkehren kann. Alsdann erscheinen die Benzolderivate mit einer Seitenkette z. B. als Phenylsubstitutionsproducte der aliphatischen Substanzen, wie dies die folgenden Benennungen zum Ausdruck bringen:

$C_6H_5CH_3$	Phenylmethan	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	Phenylaethylalkohol
$C_6H_5CCl_3$	Phenylchloroform	$C_6H_5CH_2CHO$	Phenylaethylaldehyd
$C_6H_5CH_2OH$	Phenylmethylalkohol	$C_6H_5CH_2COOH$	Phenylessigsäure
C_6H_5COOH	Phenylameisensäure	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	Phenylpropionsäure.

Isomerie der Benzolderivate [1]).

Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols. Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification erhalten worden; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, *ein* Nitrobenzol, *ein* Amidobenzol, *ein* Toluol, *eine* Benzoësäure u. s. w. Die Verbindungen:

C_6H_5Cl $C_6H_5(NO_2)$ $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_5.CH_3$ $C_6H_5.CO_2H$ u. s. w.

sind nur je in einer Modification bekannt. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind *gleichwerthig*, wie die vier Wasserstoffatome des Methans (I, 26). Das Benzol besitzt eine *symmetrische Structur.*

Dieser für die Theorie der Benzolderivate wichtige Satz von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols wurde 1874 von Ladenburg streng bewiesen (B. 7, 1684; 8, 1666). 1) Wandelt man Phenol in Brombenzol und dieses mit Natrium und Kohlensäure in Benzoësäure um, so vertritt die Carboxylgruppe der Benzoësäure dasselbe Wasserstoffatom des Benzols, welches das Hydroxyl im Phenol ersetzt. Man kennt ferner drei Monoxybenzoësäuren, von denen die Metaoxybenzoësäure aus Benzoësäure entsteht, die Ortho- und Paraoxybenzoësäure in Benzoësäure umgewandelt werden können (A. 132, 151, 309). Die drei Oxybenzoësäuren — die Bedeutung der Vorsilben: Ortho-, Meta- und Para- wird weiter unten bei den Diderivaten des Benzols (S. 18) auseinandergesetzt — liefern dasselbe Phenol, welches demnach bei Ersatz von vier verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols durch die Hydroxylgruppe entsteht. Folglich sind vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig:

	a	b	c	d	e	f	
C_6	(OH)	H	H	H	H	H	→ Phenol
C_6	Br	H	H	H	H	H	↓ Brombenzol
C_6	(CO_2H)	H	H	H	H	H	↓ Benzoësäure ⇇
C_6	(CO_2H)	OH	H	H	H	H	Orthooxybenzoësäure
C_6	(CO_2H)	H	OH	H	H	H	↓ Metaoxybenzoësäure
C_6	(CO_2H)	H	H	OH	H	H	Paraoxybenzoësäure

2) Zu einem Wasserstoffatom des Benzols sind zwei Wasserstoffatompaare symmetrisch gelegen, d. h. so, dass der

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen v. A. Ladenburg. 1876.

Ersatz jedes der beiden Wasserstoffatome eines Paares durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe zu demselben Körper führt. Für das eine Paar b und f folgt dieser Satz aus der Bildung derselben Orthoamidobenzoësäure aus zwei verschiedenen Nitrobrombenzoësäuren, welche durch Nitrirung der Metabrombenzoësäure erhalten werden (Hübner und Petermann, A. **149**, 129; **222**, 111; B. **2**, 140):

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	H	— Metabrombenzoësäure
C_6	CO_2H	NO_2	Br	H	H	H	→ v-Metabromorthonitrobenzoësäure [1])
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	NO_2	→ as-Metabromorthonitrobenzoësäure [1])
C_6	CO_2H	NH_2	H	H	H	H	↓ Orthoamidobenzoësäure
C_6	CO_2H	H	H	H	H	NH_2	↓ Orthoamidobenzoësäure

Daraus folgt ab = af.

Für das zweite Paar wird der Nachweis durch Darstellung des Metabromtoluols aus zwei Bromverbindungen erbracht (Wroblewsky, A. **192**, 213; A. **234**, 154), in denen das Brom zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, die also zu dem von der Methylgruppe des Toluols ersetzten Wasserstoffatom symmetrisch liegen: ac = ae:

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	H	H	$NH(COCH_3)$	H	H	↓								
C_6	CH_3	H	Br	$NH(COCH_3)$	H	H	↓ →	C_6	CH_3	H	Br	$NH(COCH_3)$	NO_2	H	↓
C_6	CH_3	H	Br	NH_2	H	H	↓	C_6	CH_3	H	Br	H	NO_2	H	↓
C_6	CH_3	H	Br	H	H	H	↓	C_6	CH_3	H	H	H	NH_2	H	↓
C_6	CO_2H	H	Br	H	H	H	←	C_6	CH_3	H	H	H	Br	H	

Durch Oxydation geht dieses Bromtoluol in dieselbe Metabrombenzoësäure über, welche oben als Ausgangskörper zur Bereitung der v- und as-Metabromorthonitrobenzoësäure diente. Daraus folgt, dass das Brom bei dem letzten Beweis zwei andere Wasserstoffatome ersetzt, als vorher die Amidogruppe der Orthoamidobenzoësäure, also im Benzol nicht nur eines, sondern zwei Wasserstoffatompaare vorhanden sind, die einem Wasserstoffatom gegenüber sich in symmetrischer Lage befinden, womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols bewiesen ist (vgl. auch Ladenburg B. **10**, 1218).

Für das zweite Paar Wasserstoffatome kann auch der Nachweis symmetrischer Lage im Anschluss an die oben für das erste Wasserstoffatompaar gegebene Darlegung in folgender Weise geführt werden: Die auf zwei Wegen gewonnene Orthoamidobenzoësäure (s. S. 15) kann man in dieselbe Oxybenzoësäure, die Salicylsäure, umwandeln, die beim Nitriren zwei verschiedene Mononitrosalicylsäuren liefert. Durch Erhitzen ihrer Diaethyläther mit Ammoniak kann man beide Aethoxylgruppen durch die Amidogruppen ersetzen und aus den Nitroamidobenzoësäureamiden die freien Nitroamidobenzoësäuren gewinnen, die mit salpetriger Säure und Alkohol in dieselbe Nitrobenzoësäure umgewandelt werden. Da diese aus den zwei verschiedenen Nitrosalicylsäuren erhaltene Nitrobenzoësäure eine Amidobenzoësäure (**Meta**) giebt, welche verschieden ist von der Amidobenzoësäure, aus der die Salicylsäure gewonnen wurde und eine von der Salicylsäure verschiedene Oxybenzoësäure (Meta) liefert, so sind zwei weitere

---

[1]) Die Zeichen v- und as- werden weiter unten bei den Triderivaten erörtert.

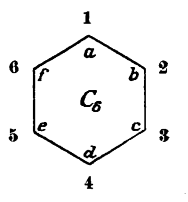
Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu dem gelegen, welches durch die CO_2H Gruppe substituirt ist:

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f
↓ C_6	CO_2H	NH_2	H	H	H	H	=	C_6	CO_2H	H	H	H	H	NH_2 ↓
↓ C_6	CO_2H	OH	H	H	H	H	=	C_6	CO_2H	H	H	H	H	OH
↓ C_6	CO_2H	OH	NO_2	H	H	H	→	↓ C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	OH
↓ C_6	CO_2H	NH_2	NO_2	H	H	H		↓ C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	NH_2
↓ C_6	CO_2H	H	NO_2	H	H	H	=	↓ C_6	CO_2H	H	H	H	NO_2	H
↓ C_6	CO_2H	H	NH_2	H	H	H	=	↓ C_6	CO_2H	H	H	H	NH_2	H
C_6	CO_2H	H	OH	H	H	H	=	C_6	CO_2H	H	H	H	OH	H

Für die dritte Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure, bleibt demnach nur eine Stellung übrig, die im Benzol nur einmal möglich ist, die sog. Parastellung.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind daher gleichwerthig, und da zu einem Wasserstoffatom zwei Paar symmetrisch gelegene Wasserstoffatome im Benzol vorhanden sind, so kann ein Disubstitutionsproduct des Benzols nur in drei isomeren Modificationen auftreten.

Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte. Die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols findet ihren Ausdruck in der Sechseckformel für das Benzol, wobei vorerst die Art der gegenseitigen Bindung der den Benzolring bildenden Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben mag. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat $C_6H_4X_2$ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie (I, 33).



In der That sind von den meisten Diderivaten je drei Modificationen bekannt, von keinem aber mehr als drei. So giebt es drei

$C_6H_4<^{OH}_{OH}$	$C_6H_4<^{Br}_{NO_2}$	$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$	$C_6H_4<^{OH}_{NO_2}$
Dioxybenzole	Bromnitrobenzole	Diamidobenzole	Nitrophenole
$C_6H_4<^{CO_2H}_{OH}$	$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$	$C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_3}$	$C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$
Oxybenzoësäuren	Dimethylbenzole	Toluylsäuren	Phtalsäuren u. a. m.

Die drei Modificationen jeder dieser Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Modificationen der anderen umwandeln. Hat man daher die relative Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen der drei Modificationen eines dieser Körper ermittelt, so kennt man sie für alle anderen, die sich durch glatte, ohne intramolekulare Atomverschiebungen verlaufende Re-

actionen, in die drei Modificationen des ersten Körpers umwandeln lassen. Man hat für verschiedene Disubstitutionsproducte die gegenseitige Lage der substituirenden Gruppen ermitteln können, z. B. für die drei Dibrombenzole, die drei Diamidobenzole, und die drei Phtalsäuren, und so Grundlagen gewonnen, um die andern Disubstitutionsproducte in drei Reihen einzuordnen, die man als: *Ortho-*, *Meta-* und *Parareihe* von einander unterscheidet.

In den *Orthoverbindungen* sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt. Bezeichnet man die sechs wasserstoffatome mit Zahlen oder Buchstaben, willkürlich ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Atome mit 1 oder a, so sieht man, dass zwei Orthostellungen vorhanden sind: a,b = a,f oder 1,2 = 1,6, b (2) und f (6) liegen symmetrisch zu a(1). Die *Metaverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a,c = a,e oder 1,3 = 1,5. Die Stellungen c (3) und e (5) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Paraverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a,d oder 1,4. Während also für die Ortho- und Metastellung je zwei gleichwerthige Oerter 5 und 6, beziehungsweise 3 und 5 vorhanden sind, ist für die Parastellung nur ein einziger Ort 4 zu 1 möglich.

Die gegenseitige Stellung, den Ort der substituirenden Gruppen bezeichnet man bei Diderivaten durch Vorsetzung der Silben Ortho-, Meta-, Para- vor den Namen der Verbindung, abgekürzt o-, m-, p- oder durch Vorsetzung der in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen [1,2]-, [1,3]-, [1,5]- vor die Namen. Die Formeln schreibt man häufig so, dass man den Benzolring durch ein Sechseck ausdrückt, und die damit verbundenen Atome oder Atomgruppen an die 6 Ecken des Sechsecks setzt[1]). Oder indem man in den gewöhnlichen Formeln zwischen den Benzolrest und die substituirenden Gruppen die Ortsbezeichnung einschiebt, z. B:

(Sechseck: 1 OH, 2 OH, 3 H, 4 H, 5 H, 6 H) $= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]OH\end{cases}$; (Sechseck: 1 OH, 2 H, 3 OH, 4 H, 5 H, 6 H) $= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [3]OH\end{cases}$; (Sechseck: 1 OH, 2 H, 3 H, 4 OH, 5 H, 6 H) $= C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]OH\end{cases}$

Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
o-Dioxybenzol	m-Dioxybenzol	p-Dioxybenzol
[1.2]-Dioxybenzol	[1,3]-Dioxybenzol	[1,4]-Dioxybenzol.

---

1) Einfacher und dabei nicht minder übersichtlich ist eine Schreibweise, auf die mich mein verehrter Fachgenosse Herr Dr. Siegfried Pfaff hinwies: das Sechseck wird durch einen wagrechten Strich ersetzt und die sechs Atome oder Atomgruppen in der nachfolgenden Weise vertheilt:

$NO_2\overset{NO_2\ \ H}{\underset{H\ \ \ H}{\text{———}}}H$, $NH_2\overset{H\ \ H}{\underset{H\ \ H}{\text{———}}}N = N\overset{H\ \ H}{\underset{H\ \ H}{\text{———}}}H$

o-Dinitrobenzol p-Amidoazobenzol.

Als Hauptvertreter der drei isomeren Reihen seien noch folgende Körper aufgeführt:

	Ortho, [1,2]	**Meta**, [1,3]	**Para**, [1,4]
$C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$	Orthoxylol	Isoxylol	Paraxylol.
$C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Ortsbestimmung der Diderivate. Das Benzolsechseck lässt, wenn man vorläufig von der gegenseitigen Bindung der 6 C Atome absieht, zwei chemisch identische Ortho-, zwei chemisch identische Metaderivate und ein Paraderivat voraussehen. Für die drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren folgt die Constitution aus folgenden Thatsachen (B. **4**, 501):

Die durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Phtalsäure ist die [1,2]- oder Orthobenzoldicarbonsäure. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, denen zwei in Orthostellung zu einander befindliche C Atome gemeinsam sind.

Oxydirt man Nitronaphtalin, so entsteht Nitro-o-phtalsäure, die man in Phtalsäure umwandeln kann; oxydirt man das aus Nitronaphtalin erhaltene Amidonaphtalin, so entsteht o-Phtalsäure, indem durch Oxydation einmal die eine, das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmoleküls zerstört wird. Dies beweist einerseits die Constitution des Naphtalins, andrerseits die Constitution der Phtalsäure als o-Dicarbonsäure des Benzols:

Naphtalin = $C_{10}H_8$

α-Amidonaphtalin

Benzol-o-dicarbonsäure
Phtalsäure.

Die sog. Isophtalsäure ist Benzol-m-dicarbonsäure, weil sie aus dem Isoxylol durch Oxydation erhalten werden kann. Das Isoxylol ist m-Dimethylbenzol, wie seine Bildung aus Mesitylensäure, dem ersten Oxydationsproduct des Mesitylens, dem [1,3,5]-Trimethylbenzol, beweist:

Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol → Mesitylensäure → Isoxylol [1,3]-Dimethylbenzol → Isophtalsäure Benzol-[1,3]-dicarbonsäure.

Der Nachweis, dass im Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol vorliegt, rührt von Ladenburg her, der zeigte, dass die drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (A. **179**, 174):

	a	b	c
$C_6(CH_3)_3$	H	H	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NO_2	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NH_2	H →
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	$NHCOCH_3$	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	$NHCOCH_3$	NO_2
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	NH_2	NO_2
↓ $C_6(CH_3)_3$	NO_2	H	NO_2
		b = c	

	a	b	c
$C_6(CH_3)_3$	NO_2	H	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	H	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	H	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	NO_2	H
↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	NO_2	H
	a = b		

	a	b	c
oder $C_6(CH_3)_3$	$NHCOCH_3$	H	NO_2
oder ↓ $C_6(CH_3)_3$	NH_2	H	NO_2
	a = c		

An der Hand des Schemas lässt sich der Gang des Beweises leicht übersehen. Aus Mesitylen entsteht Dinitromesitylen, dessen NO_2 Gruppen die Wasserstoffatome a und b ersetzen mögen, aus diesem Nitroamido-, Nitroacetamido-, Dinitroacetamido-, Dinitroamido- und Dinitromesitylen, identisch mit dem Ausgangskörper, folglich ist b und c gleichwerthig. Das Nitroamidomesitylen, in dem wir die NH_2 Gruppe in b annahmen, liefert Monoamido-, Monoacetamido-, Monoacetamidonitro-, Monoamidonitromesitylen, identisch mit dem durch Reduction von Dinitroamidomesitylen erhaltenen Nitroamidomesitylen, folglich sind a und b, oder a und c gleichwerthig, da aber b und c als gleichwerthig erkannt wurden, so ist die Gleichwerthigkeit der drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens erwiesen, das Mesitylen ist symmetrisch, folglich müssen in ihm die drei Methylgruppen die Stellung [1,3,5] einnehmen.

Für die dritte Benzoldicarbonsäure, die Terephtalsäure, bleibt also nur die 1,4-Stellung übrig, was sich auch auf folgende Weise zeigen lässt: Die Terephtalsäure entsteht aus p-Dimethylbenzol, dieses aus p-Bromtoluol (durch Jodmethyl und Natrium). p-Bromtoluol liefert durch Oxydation p-Brombenzoësäure; p-Brombenzoësäure und p-Oxybenzoësäure gehören in dieselbe Reihe, denn die p-Oxybenzoësäure entsteht aus derselben p-Amidobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung, aus der die p-Brombenzoësäure erhalten werden kann. Von der p-Oxybenzoësäure aber wurde weiter oben gezeigt, dass ihre Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, dass zu keinem anderen Wasserstoffatom des Benzols symmetrisch liegt.

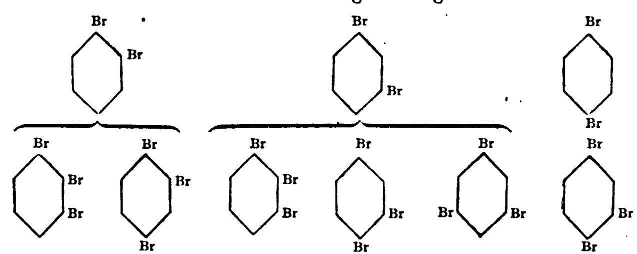
Mit den Diderivaten des Benzols, die keine kohlenstoffhaltigen Radicale als Substituenten haben, stehen die drei Phtalsäuren in genetischen Beziehungen. Die drei Dinitrobenzole lassen sich in Nitroamido-, Bromnitro-, Bromamido- und Dibrombenzole einerseits, in Nitrocyan-, Nitrocarboxyl-, Amidocarboxyl-, Cyancarboxyl- und Phtalsäuren andrerseits durch Reactionen umwandeln, bei denen intramolekulare Atomverschiebungen nicht beobachtet wurden (B. **18**, 1492, 1496):

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4<^{Br}_{Br}$$

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CN} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4<^{CN}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$$

Für die 3 Dibrombenzole ist 1874 von W. Körner (Gazz. chim. ital. **4**, 305) und für die 3 Diamidobenzole 1872 von P. Griess (B. **5**, 192; **7**, 1223) die Stellung der Substituenten auf einem ganz anderen Wege nachgewiesen worden. Die Ergebnisse befinden sich in voller Ueberein-

stimmung untereinander und mit dem Ergebniss der vorher abgehandelten Beweisführung. Körner zeigt, dass bei der Umwandlung der drei bekannten Dibrombenzole in Tribrombenzole das erste Dibrombenzol zwei verschiedene Tribrombenzole liefert, das zweite drei verschiedene Tribrombenzole, das dritte dagegen nur ein Tribrombenzol. Vom Sechseckschema für Benzol ausgehend, folgert Körner, dass das erste Dibrombenzol die beiden Bromatome in Ortho-, das zweite in Meta-, das dritte in Parastellung besitzt. Die folgenden Schemata veranschaulichen dies ohne weiteres, die H Atome sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen:



Eine Umkehrung dieser Beweisführung, wenn man so sagen darf, liegt in dem von P. Griess experimentell verwirklichten Gedankengang vor. Es giebt 6 isomere Diamidobenzoësäuren, dasjenige Diamidobenzol, welches bei der CO_2 Abspaltung aus 2 dieser 6 Säuren entsteht, ist die o-Verbindung, dasjenige, welches aus 3 dieser 6 Säuren entsteht, die m-Verbindung, und dasjenige, welches aus der sechsten Säure entsteht, die Paraverbindung:

Ein weiterer Beweis ergiebt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole. Es leiten sich ab:

vom Metaxylol 3 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Orthoxylol 2 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Paraxylol 1 Nitroxylol.

Es folgt daraus, dass

das Meta- oder Isoxylol und die Isophtalsäure die Stellung [1,3],
das Orthoxylol und die Phtalsäure die Stellung [1,2],
das Paraxylol und die Terephtalsäure die Stellung [1,4]

besitzen (B. 18, 2687).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C Atome des Benzolkerns die Seitengruppen festhalten, ergiebt sich ferner

aus ihrer Fähigkeit zu einfachen Reactionen, bei welchen durch Vereinigung der Seitenketten carbo- und besonders heterocyclische Condensationsproducte entstehen (vgl. o-Phenylendiamin, o-Amidophenol, o-Amidothiophenol, o-Amidobenzaldehyd, o-Phtalsäure, o-Oxyzimmtsäure u. a. m.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171; B. 18, R. 148).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht bis zu einem gewissen Grade auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols. Wenn im Benzol drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituirenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich mit den Stellungen:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] und [1, 3, 5].

Man bezeichnet dieselben

als *benachbarte* . . [1, 2, 3] oder v = vicinale,
als *unsymmetrische* [1, 2, 4] oder as = asymmetrische,
als *symmetrische* . [1, 3, 5] oder s = symmetrische Triderivate.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ sind, wie für die Diderivate, ebenfalls drei isomere Structurfälle möglich:

[1, 2, 3, 4] [1, 2, 4, 5] und [1, 2, 3, 5]
v = benachbart s = symmetrisch as = unsymmetrisch.

Bei fünf oder sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol C_6HCl_5, nur ein Hexachlorbenzol C_6Cl_6.

Sind die substituirenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ sechs isomere Körper:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] [1, 2, 5] [1, 2, 6] [1, 3, 4] [1, 3, 5]

die Carboxylgruppe an Stelle 1 gedacht.

Die Constitution der Polysubstitutionsproducte des Benzols wird aus den genetischen Beziehungen zu Disubstitutionsproducten des Benzols von bekannter Constitution abgeleitet.

Constitution des Benzolkerns.

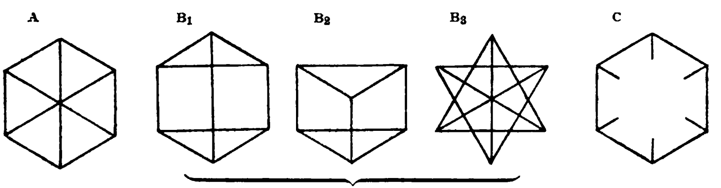
Nach der 1865 von Kekulé aufgestellten Benzolformel sind die 6 Kohlenstoffatome miteinander abwechselnd einfach und doppelt zu einem geschlossenen Ringe verbunden (S. 12). Diese Annahme giebt ein umfassendes Bild des Gesammtverhaltens der Benzolderivate: 1) Sie veranschaulicht die synth. Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 24), sowie der condensirten Benzole, des Naphtalins, Phenanthrens u. a. m., was auch durch alle neueren Synthesen, wie die des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure u. a. m. bestätigt wird. 2) Sie steht im Einklang mit den Spaltungsreactionen des Benzolkerns (S. 27). 3) Sie giebt eine einfache Erklärung da-

für, dass die Orthoderivate, wegen der benachbarten Stellung der zwei Seitengruppen, befähigt sind, Anhydridverbindungen und zahlreiche auf einer Orthocondensation beruhende Derivate zu bilden (s. o.). Besonders deutlich ergiebt sich auch aus der Chinolinringbildung die angenommene Benzolformel (Marckwald, A. **280**, 1). 4) Die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen erklärt in einfacher Weise, ohne neue Hypothesen, die Fähigkeit der Benzolderivate Additionsproducte zu bilden (S. 2). Freilich findet die Addition bei den normalen Benzolderivaten meist nicht ebenso leicht statt (vgl. übrigens A. **277**, 76), wie bei den Aethylenbindungen der Methankörper; allein auch aliphatische Olefinverbindungen zeigen in dieser Hinsicht ebenfalls gradweise Unterschiede im Additionsvermögen (s. Allylalkohol I, 134). Ueber die Annahme von Parabindungen im Benzol vgl. v. Baeyer, A. **269**, 181). 5) Ferner sprechen verschiedene physikalische Eigenschaften dafür, dass in den Benzolkörpern ganz ähnliche Doppelbindungen enthalten sind, wie in den Aethylenderivaten. So ergiebt das specif. Brechungsvermögen nach Brühl (B. **27**, 1065), dass in den Benzolderivaten 3, im Naphtalin aber 5 Aethylenbindungen CH=CH bestehen (I, 59) (vgl. dagegen Nasini, B. **23**, R. 276). Auch die specif. Volume der Benzolkörper scheinen für die Existenz von 3 Doppelbindungen zu sprechen (I, 52).

Die Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen vollen Ausdruck für die völlige Symmetrie des Benzolkerns; denn nach ihr müssten die Orthoderivate [1,2] und [1,6] verschieden sein (S. 17) und müssten je 4 Diderivate des Benzols existiren — wenn man nicht mit Kekulé Oscillationen der benachbarten Benzolkohlenstoffatome annimmt (A. **162**, 86; B. **5**, 463; A. **279**, 195). Vielleicht findet bei der Bildung eines Orthodiderivats dann eine Verschiebung der doppelten Bindungen statt, wenn die substituirenden Gruppen an zwei einfach miteinander gebundene Ringkohlenstoffatome getreten sind, so dass immer dasjenige Diderivat entsteht, bei welchem die substituirenden Gruppen an zwei doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die leichtere völlige Oxydation der o-Diderivate gegenüber den entsprechenden m- und p-Diderivaten würde damit in Einklang stehen.

Immerhin lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in der Voraussage der Existenz zweier statt einer Modification eines Orthodisubstitutionsproductes eine Schwäche der Kekulé'schen Benzolformel liegt. Wir geben ihr in diesem Lehrbuch trotzdem den Vorzug vor den anderen Benzolformeln, weil sie eine einheitliche Auffassung der aromatischen und der aliphatischen Verbindungen vermittelt.

Von den von anderen Seiten aufgestellten Benzolformeln möge hier auf die *Diagonalformel* von Claus (A), auf die *Prismenformel* von Ladenburg (B_1, B_2, B_3) und auf die *centrische Formel* von Armstrong und von Baeyer (C) hingewiesen werden:



Claus: Diagonalformel — Ladenburg: Prismenformel — Armstrong-Baeyer: Centrische Formel.

Nach den Formeln A und B sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden. Das Bestehen der 9 einwerthigen Bindungen sollte durch die spec. Volume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen, B. **13**, 1808; **19**, 2944). Nach den neueren Untersuchungen aber sprechen die spec. Volume vielmehr für die Existenz von 3 Doppelbindungen im Benzolkern, und die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen scheinen nicht unwiderleglich (Brühl, J. pr. Ch. [2] **49**, 201).

Die Prismenformel von Ladenburg trägt „allen statischen Verhältnissen des Benzols Rechnung“ und verdeutlicht die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate. Aber sie verneint alle Doppelbindungen, die in den theilweise reducirten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsproducte erwiesen sind, sie stellt eine räumliche Anordnung der 4 Affinitäten der Kohlenstoffatome des Benzolkerns auf, welche in den Methankörpern keine Analogie findet, und lässt nach ihrem Urheber „für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kekulé den Vorrang“ (B. **23**. 1010).

Die Diagonalformel von A. Claus, mit einem sechsseitigen Benzolringe und diagonalen oder centralen Bindungen, verdeutlicht gleich dem Sechseckschema alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate und hat den Vorzug para- und orthoständige Additionen beliebig möglich erscheinen zu lassen, indem sie zugleich in den Di- und Tetrahydrobenzolen doppelte Kohlenstoffbindungen zulässt (B. **20**, 1422; J. pr. Ch. [2] **49**, 505). Aber sie stellt ebenfalls eine analogielose räumliche Anordnung der 4 Kohlenstoffaffinitäten und eine eigenthümliche centrale Valenz von anderer Art als die zwei Ringvalenzen auf.

Die in neuester Zeit von Baeyer aufgestellte *centrische Formel* ist der Diagonalformel äusserlich ähnlich, nimmt aber keine centrischen Bindungen an, sondern lässt den Zustand der vierten Valenzen des Kohlenstoffs unbestimmt und setzt nur fest, dass sie einen centrisch gerichteten Druck ausüben; sie kehrt so zu dem Sechseckschema von Kekulé zurück, das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt (B. **23**, 1272; **24**, 2689; A. **269**, 145; B. **24**, R. 728).

Auf stereochemischer Grundlage beruhen einige Constitutionsformeln für das Benzol, so die Oktaëderformel von Thomson (B. **19**, 2944) und besonders das sehr beachtenswerthe Benzolmodell von Sacchse (B. **21**, 2530; Z. f. phys. Ch. **11**, 214; **23**, 2062). Eine Zusammenstellung der Benzolformeln findet sich Ch. Ztg. (1894) **18**, 155.

Benzolringbildungen.

Die kernsynthetischen Reactionen aliphatischer Substanzen, bei denen Benzolringbildung eintreten, sind nicht besonders zahlreich. Aber sie sind vor allem deshalb wichtig, weil sie die aliphatischen mit den einkernigen aromatischen Verbindungen genetisch verknüpfen; sie sollen daher vor Abhandlung der einzelnen Körperklassen übersichtlich zusammengestellt werden und zwar in der Reihenfolge, in der die Ausgangskörper bei den aliphatischen Substanzen abgehandelt worden sind.

1. CH_4, Methan liefert durch eine glühende Röhre geleitet u. a. *Benzol.*

2. $3CH\equiv CH$, Acetylen polymerisirt sich bei Rothgluth zu *Benzol* (I, 91).

3a. $3CH\equiv C.CH_3$, Allylen polymerisirt sich mit conc. SO_4H_2 zu [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder Mesitylen (I, 93.)

3b. $3CH_3.C\equiv C.CH_3$, Crotonylen polymerisirt sich zu *Hexamethylbenzol.*

4. CCl_4, Perchlormethan und $CCl_2{=}CCl_2$, Perchloraethylen liefern durch eine glühende Röhre geleitet *Perchlorbenzol*; vgl. auch *Perbrombenzol.*

5. $3CH\equiv CBr$, Monobromacetylen polymerisirt sich zu [1,3,5]-*Tribrombenzol* [I, 107].

6. $C_6H_{13}J$, Hexyljodid liefert mit Chlorjod: *Hexachlorbenzol,* mit Brom: *Hexabrombenzol.*

7. $(CH_3)_2CH.CH_2.CH{:}CH.C(CH_3){:}CH.CHO$, Geranial oder Citral liefert mit Kaliumbisulfat [1,4]-*Isopropyltoluol* oder *Cymol* (I, 205).

8a. $3CH_3COCH_3$, Aceton giebt mit SO_4H_2 [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder *Mesitylen* (I, 211).

8b. $3CH_3CO.CH_2CH_3$, Methylaethylketon giebt [1,3,5]-*Triaethylbenzol.*

8c. $3CH_3CO.CH_2CH_2CH_3$, Methyl-n-propylketon giebt [1,3,5]-*Tri-n-propylbenzol.*

9. 6CO, Kohlenoxyd verbindet sich mit Kalium in der Hitze zu *Hexaoxybenzol-Kalium* (I, 232).

10. $3CH\equiv C.CO_2H$, Propiolsäure polymerisirt sich im Sonnenlicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure* (I, 283).

11. $3CH_3.CO.CH{=}CHOH$, Oxymethylenaceton oder Formylaceton condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Triacetylbenzol* $C_6H_3(COCH_3)_3$ (I, 313).

12a. $2CH_3CO.CO.CH_3$, Diacetyl condensirt sich mit Alkalien zu p-*Xylochinon* oder [2,5]-*Dimethylchinon.*

12b. $2CH_3.CO.CO.CH_2CH_3$, Acetylpropionyl giebt *Durochinon* oder *Tetramethylchinon* (I, 316).

13. $3CH(OH){=}CH.CO_2C_2H_5$, Oxymethylenessigester oder Formylessigester condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure*- oder *Trimesinsäureester* (I, 356).

14a. $2CH_3COCO_2H$, Brenztraubensäure und CH_3CHO, Acetaldehyd condensiren sich mit Barytwasser erhitzt zu [1,3,5]-*Methylisophtalsäure* oder *Uvitinsäure* (I, 364).

14b. $2CH_3CO.CO_2H$, Brenztraubensäure und $CH_3CH_2.CHO$, Propionaldehyd geben [1,3,5]-*Aethylisophtalsäure.*

15. $2CH_3CO.CHNa.CO_2C_2H_5$, Natriumacetessigester und $CHCl_3$, Chloroform setzen sich miteinander zu *Oxyuvitinsäureester* oder *Oxymethylisophtalsäureester* um.

16. $2CH_3CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$, Acetonoxalester condensirt sich zu *Oxytoluylsäureester.*

Ob bei der Bildung von *Mellithsäure* oder *Benzolhexacarbonsäure* $C_6(CO_2H)_6$ durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit eine Synthese stattfindet, ist zweifelhaft; vielleicht ist diese Reaction als die Umwandlung eines aus 12 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffmoleküls aufzufassen.

Ueberblickt man die Fettkörper, welche durch kernsynthetische Reactionen in Benzolabkömmlinge verwandelt wurden, so liefern 1. einige gesättigte Verbindung wie Methan (1) und Tetrachlormethan (4) in der Hitze, durch *Pyrocondensation* den Benzolring. Viele Benzolabkömmlinge, wie Benzol und Methylbenzole, einfache Amido- und Oxybenzole zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus (s. Steinkohlentheer S. 31).

2. Bei der *Perchlorirung* mancher aliphatischer Verbindungen wurde das Auftreten von Perchlorbenzol beobachtet, besonders leicht geht Hexyljodid (6) in Perchlor- und Perbrombenzol über. 3. Eine grössere Anzahl aliphatischer Acetylenverbindungen, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, liefern unter *Polymerisation* unter Vereinigung von drei gleichartigen Molekülen Benzolabkömmlinge. Am schwierigsten erfolgt die Polymerisation von Acetylen zu Benzol (2). Viel leichter polymerisirt sich Bromacetylen (5). Allylen (3a) und Crotonylen (3b) bedürfen Schwefelsäure, Propiolsäure (10) Sonnenlicht zur *aromatischen Polymerisation.*

Die anderen oben zusammengestellten aliphatischen Verbindungen, welche sich zu aromatischen Substanzen zu condensiren vermögen, *aromatische Condensation* zeigen, enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in doppelter Bindung, viele sind Ketone, oder sie enthalten die Oxymethylengruppe. 4. Auf einer unmittelbaren *Additionsreaction* beruht die Bildung von Hexaoxybenzolkalium aus Kohlenoxyd und Kalium (9). *Hydrolytische Condensationen* sind: 5. die einfache Ringschliessung beim Uebergang von Citral oder Geranial in Cymol (7); 6. die Condensation von Aceton, Methylaethyl- und Methyl-n-propylketon zu [1,3,5]-Trialkylbenzolen (8a, 8b, 8c); 7. die Condensation von Brenztraubensäure und Aldehyden zu [1,3,5]-Alkylisophtalsäuren (14a, 14b). Verwandt mit den Condensationen 6 und 7 sind 8. die Condensationen der Oxymethylenverbindungen (11, 13).

Bei den Condensationen 6, 7, 8 betheiligen sich, wie bei den Polymerisationsreactionen 3 stets drei Moleküle aliphatischer Verbindungen an der Bildung eines Benzolringes und es entstehen [1,3,5]-Trisubstitutionsproducte des Benzols.

9. Zwei aliphatiche Moleküle betheiligen sich an der hydrolytichen Condensation von α-Diketonen wie Diacetyl und Acetylpropionyl zu p-Xylo- und zu Durochinon (12a, 12b); 10. von Acetonoxalsäure zu Oxytoluylsäure (16).

11. An der Condensation von Chloroform und Natriumacetessigester betheiligen sich drei aliphatische Moleküle (15).

An diese Benzolringbildungsreactionen schliessen sich noch verschiedene Reactionen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen, die mit Benzolabkömmlingen in nahen genetichen Beziehungen stehen. Hier sollen die folgenden angeführt werden:

1. Natriummalonsäureester condensirt sich zu Phloroglucintricarbonsäureester (I, 432), Natriumacetondicarbonsäureester zu Dioxyphenylessigdicarbonsäureester; beide Condensationsproducte sind wahrscheinlich Hexahydrobenzolabkömmlinge.

2. Bernsteinsäureester condensirt sich mit Natrium zu Succinylobernsteinsäureester (I, 435).

3. $\alpha\gamma$-Diacetylglutarsäureester geht leicht in 3-Methyl-Δ_2-ketohexamethylen über (I, 319). Derartige Condensationen von δ-Diketonen sind mehrfach bekannt geworden.

Einige andere Methoden zur Synthese hydroaromatischer Verbindungen wurden S. 4 u. 5 erwähnt.

Benzolringspaltungen.

Wie schon hervorgehoben wurde, sind die Benzolderivate im Allgemeinen ausgezeichnet durch die Festigkeit des Benzolringes. Um den Benzolring zu spalten, behandelt man daher die geeigneten Benzolderivate mit Reagentien, welche die Doppelbindungen des Kernes theilweise oder ganz lösen. Der Aufspaltung geht demnach stets die Bildung hydroaromatischer Zwischenproducte voraus, die man meist nicht festhalten konnte. Manchmal erhält man Spaltungsproducte, welche im Molekül noch die sechs Kernkohlenstoffatome als offene Kette enthalten, meist Bruchstücke der Aufspaltungsproducte, in einigen Fällen pentacarbocyclische Verbindungen, entstanden aus hexacarbocyclischen α-Diketonen.

Am leichtesten erwiesen sich Phenole, Amidophenole, Chinone, Oxychinone und Phenolcarbonsäuren der Ringspaltung zugänglich.

1. **Aufspaltung durch gelinde Oxydation.** Während heftig wirkende Oxydationsmittel den Benzolkern der angeführten aromatischen Substanzen in ein oder zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure umwandeln, gelang es, das Brenzcatechin oder [1,2]-Dioxybenzol $C_6H_4[1,2](OH)_2$ und die Protocatechusäure oder Dioxybenzoësäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$ mit salpetriger Säure zu Dioxyweinsäure (I, 508) zu oxydiren (Kekulé).

Phenol C_6H_5OH wurde durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Mesoweinsäure (I, 507) übergeführt (Döbner).

2. **Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation.** Benzol geht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von gechlortem Chinon in Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure (I, 376) über, die mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure zerfällt (Kekulé und Strecker):

```
   CH                    CO                    CO2H                    CO2H
  / \\                  /  \                  /                       /
CH    CH              CH    CH              CH                      CH
||    |   ——————>     ||    ||   ——————>    ||                ——>   ||     + HCCl3
CH    CH              CH    CCl             CH    CCl3              CH
  \  //                 \  /                  \  /                    \
   CH                    CO                    CO                      CO2H
 Benzol             Monochlor-       Trichlorphenomalsäure       Maleïnsäure.
                     chinon          β-Trichloracetylacrylsäure
```

Aus Phenol, Salicylsäure oder Orthooxybenzoësre $CO_2H[1]C_6H_4[2]OH$ und aus Gallussäure $CO_2H[1]C_6H_2[2,3,4](OH)_3$ entsteht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Trichlorbrenztraubensäure oder Isotrichlorglycerinsäure $CCl_3C(OH)_2CO_2H$ (I, 364).

Pikrinsäure oder [1OH,2,4,6]-Trinitrophenol liefert mit Bleichkalk behandelt Chlorpikrin (I, 380), mit Brom und Kalkmilch Brompikrin (I, 381).

Besonders lehrreich ist die Methode der Benzolkernspaltung, welche Zincke im Laufe der letzten Jahre ausgebildet hat; sie besteht in der Darstellung von gechlorten R-Hexen- und R-Hexylenketonen, aus geeigneten aromatischen Substanzen, und Spaltung der ersteren.

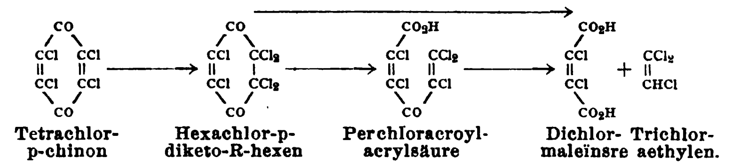
Es sollen im Nachfolgenden vier Beispiele herausgegriffen werden, von denen sich die drei ersten an die drei Dioxybenzole, das vierte an das [1,3,5]-Trioxybenzol oder Phloroglucin anknüpfen.

1) Mit Chlor behandelt geht Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol zunächst in Tetrachlororthochinon, dieses in Hexachlor-o-diketo-R-hexen über. Schon beim Erwärmen mit Wasser erleidet die letztere Verbindung eine Umlagerung in Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, die sich mit Chromsäure zu Hexachlorketo-R-penten oxydiren lässt. Mit Natronlauge spaltet sich das R-Pentenketon in Perchlorvinylacrylsäure, bei deren Reduction Aethylidenpropionsäure entsteht (B. 27, 3364):

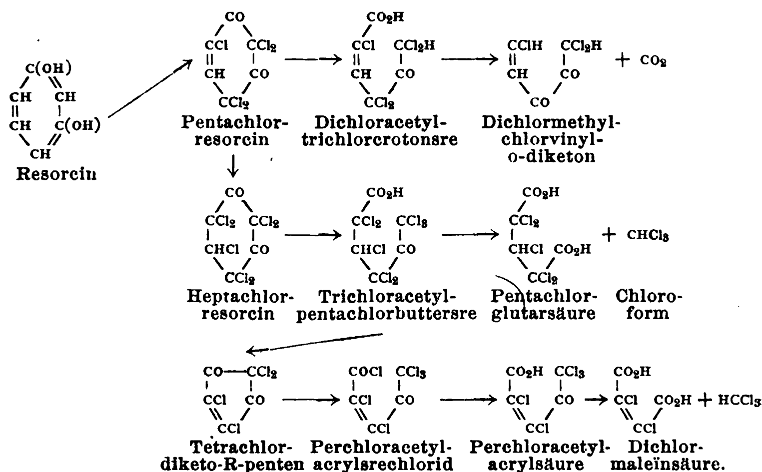
```
   CCl           CCl            CCl                    CCl            CCl               CH2
  //  \         //  \          //  \                  //  \          //  \              /  \
CCl    CO     CCl    CO      CCl    \    /CO2H      CCl    \       CCl   CO2H        CH   CO2H
|      |  —>  |      |  —>   |       C<        —>   |       CO —>   |            —>  ||
CCl    CO     CCl2   CO      CCl2   /    \OH        CCl2   /        CCl              CH
  \\  /         \  /           \  /                   \  /           \\                \
   CCl           CCl            CCl3                   CCl2           CCl2              CH3
Tetra-      Hexachlor-o-    Hexachlor-R-          Hexachlor-     Perchlor-        Aethyliden-
chlor-o-      diketo-        pentenoxy-             keto-          vinyl-           propion-
chinon        R-hexen        carbonsäure           R-penten      acrylsäure         säure.
```

2) Einfacher verläuft die Spaltung des Hydrochinons. Durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon oder Chinon, sowie von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol kann leicht Tetrachlorparachinon erhalten werden, aus diesem unter Chloraufnahme Hexachlor-paradiketo-R-hexen, welches mit alkoholischem Kali zu Perchloracroylacrylsäure aufgespalten wird. Diese

letztere, sowie das Hexachlor-paradiketo-R-hexen selbst werden durch wässerige Natronlauge in Dichlormaleïnsäure, Trichloraethylen und Salzsäure zerlegt (A. **267**, 1):



3) Aus Resorcin entsteht mit Chlor in Eisessig Pentachlorresorcin, aus diesem Heptachlorresorcin; beide m-Diketochloride spalten sich schon mit kaltem Wasser auf, aus der Pentachlorverbindung entsteht Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, aus der Heptachlorverbindung mit Chlor und Wasser Trichloracetylpentachlorbuttersäure. Die Dichloracetyltrichlorcrotonsäure liefert mit Wasser gekocht: Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon. Die Trichloracetylpentachlorbuttersäure (I, 376) spaltet sich mit Alkalien, ähnlich wie die Trichloracetylacrylsäure in Chloroform und Pentachlorglutarsäure. Behandelt man sie dagegen mit kochendem Wasser, so geht sie in Tetrachlordiketo-R-penten über, das sich mit Chlor in Perchloracetylacrylsäurechlorid verwandelt. Mit Wasser liefert das Chlorid die Säure selbst, die mit Alkalien behandelt in Chloroform und Dichlormaleïnsäure zerfällt:



4) Ganz ähnlich wie Resorcin verhält sich das Phloroglucin oder [1,3,5]-Trioxybenzol, indem es mit Chlor in Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexylen übergeht. Das Triketon zerfällt mit Chlor und Wasser in Octochloracetylaceton, mit Methylalkohol in Dichlormalonsäuredimethylester und sym. Tetrachloraceton, mit Ammoniak in 3 Moleküle Dichloracetamid (B. **23**, 1706):

```
                          C(OH)              CO                 CO2
                         /    \\            /  \                 +
CO2CH3      CCl2H      CH      CH        CCl2  CCl2          CCl3  CCl3
 |           |         ||      |   ----> |      |   ----->   |      |
CCl2   +    CO         C(OH)  C(OH)      CO    CO            CO    CO        CONH2
 |           |          \     //          \    /              \    /        3 |
CO2CH3      CCl2H         CH               CCl2                CCl2          CHCl2
Dichlor-  sym.Tetra-   Phloro-      Hexachlor-[1,3,5]-    Octochlor-      Dichlor-
malonsre-   chlor-      glucin     triketo-R-hexylen    acetylaceton    acetamid.
 ester      aceton  <----------------------^---------------------------------->
                              2CH3OH                        3NH3
```

Bei den vier Beispielen findet die Aufspaltung zwischen einer CO Gruppe und einer CCl_2 Gruppe eines Ketochlorides statt. Diese Reactionen hat Zincke zuerst in der Naphtalinreihe ausgebildet und sie zur Aufspaltung des einen Naphtalinkerns und zur Umwandlung von Naphtalin- in Indenabkömmlinge verwendet, später dehnte er sie auf die oben genannten Phenole und andere aromatischen Verbindungen aus. In ähnlicher Weise führte Hantzsch die Spaltung des Phenols mit Chlor in alkalischer Lösung und seine Umwandlung in Cyclopentenderivate aus (B. **22**, 1238).

3. **Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung.** Diese Aufspaltung zeigen die o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. Als Zwischenproducte der Reduction sind wahrscheinlich Tetrahydrosäuren und deren Umlagerungsproducte, hydroaromatische o-Ketoncarbonsäuren, anzunehmen. Die letzteren verwandeln sich unter Aufnahme von Wasser in Pimelinsäuren: Salicylsäure liefert fast quantitativ n-Pimelinsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, die drei isomeren Methylpimelinsäuren (Einhorn und Willstätter, Chem. Ztg. 1895, **19**, 409):

```
   COOH                COOH               COOH               COOH
    |                   |                  |                  |
    C                   C                  CH                 CH2
  /   \\              /   \\             /   \               /
CH     C.OH         CH2    COH         CH2    CO           CH2    COOH
||     ||   ------>  |      |  ------>  |      |  ------>  |      |
CH     CH           CH2    CH2         CH2    CH2          CH2    CH2
  \   //              \   /              \   /               \   /
    CH                 CH2                CH2                 CH2
```

Mit demselben Erfolge ist diese Reaction auf die Naphtalin-o-oxycarbonsäuren übertragen worden.

4. **Aufspaltung durch Reduction und darauf folgende Oxydation.** Resorcin giebt bei der Reduction Dihydroresorcin und dieses bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat n-Glutarsäure (Merling, A. **278**, 32).

I. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe.

Benzol, *Phen*, *Benzen* C_6H_6, Schmp. +5,4°, Sdep. 80,4° (760 mm), ist der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Substanzen. Er entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlentheer, begleitet von einem ihm in den physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlichen Körper,

dem Thiophen (s. d.) oder Thiofurfuran C_4H_4S, und zahlreichen anderen Verbindungen. Reines Benzol entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure oder Benzolpolycarbonsäuren mit Kalk. Synthetisch entsteht das Benzol aus Acetylen beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Berthelot, 1870).

Man stellt das Benzol aus dem Steinkohlentheer durch Ausfractioniren dar und befreit es von Thiophen, dessen Vorhandensein sich mittelst der Indophenin- oder Phenanthrenchinonreaction (s. Thiophen) leicht feststellen lässt, durch wiederholtes Ausschütteln mit etwas conc. Schwefelsäure. Schliesslich reinigt man es, nachdem man es in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht hat, durch Abpressen.

Geschichte (B. **23**, 1271). Das Benzol wurde 1825 von Faraday im comprimirten Leuchtgas aus Oel entdeckt, 1834 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk erhalten und 1845 von A. W. Hofmann im Steinkohlentheer aufgefunden.

Eigenschaften. Das Benzol ist eine bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,899 bei 0° (0,8799 bei 20°). Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, ferner viele Kohlenstoffverbindungen, von denen einige mit Krystallbenzol (s. Triphenylmethan) zu krystallisiren vermögen. Auch Schwefel, Jod und Phosphor sind in Benzol löslich.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Leitet man Benzol durch eine glühende Röhre, so geht es theilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$, Diphenylbenzole $C_6H_4(C_6H_5)_2$ u. a. über, zum Theil zerfällt es in Acetylen. 2) Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure tritt etwas Benzoësäure auf, offenbar aus zunächst entstandenem Diphenyl herrührend (A. **221**, 234), und etwas o-Phtalsäure, aber das Benzol ist recht beständig gegen Oxydationsmittel. Wird dagegen das Benzol mit ClO_3K und Schwefelsäure behandelt, so wird es aufgespalten und geht in Trichlorphenomalsänre oder β-Trichloracetylacrylsäure über (S. 27). 3) Durch Reduction mit HJ wird es in [Cyclohexan] oder Hexahydrobenzol (s. d.) umgewandelt (A. **278**, 88). 4) Chlor und Brom wirken sowohl substituirend als addirend auf Benzol ein (S. 41). 5) Salpetersäure führt es in Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, 6) Schwefelsäure in Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$ über. Die beiden letzteren Verbindungen werden technisch in grossem Maassstabe hergestellt. Mit Hülfe von Al_2Cl_6 und Halogenalkylen kann man Alkylreste in Benzol einführen (vgl. Bildungsweise 4 der Benzolkohlenwasserstoffe S. 34). 7) Mit Aldehyden wird Benzol durch Schwefelsäure condensirt zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen (s. Diphenylmethan und -aethan).

Der Steinkohlentheer.

Wie das Benzol, so bilden sich zahlreiche Methylbenzole und viele höhere condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe: *Naphtalin* $C_{10}H_8$, *Acenaphten* $C_{12}H_{10}$, *Fluoren* $C_{13}H_{10}$, *Anthracen* und *Phenanthren* $C_{14}H_{10}$, *Fluoranthen* $C_{15}H_{10}$, *Pyren* $C_{16}H_{10}$, *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ u. a. m.

bei der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sie sind im sog. Steinkohlentheer enthalten, welcher in den Leuchtgasfabriken und den Kokereien in ungeheuren Mengen gewonnen wird. Ausser dem Leuchtgas und dem Theer bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle das Ammoniakwasser, während der Koks in den Retorten zurückbleibt, um als kohlenstoffreicheres Brennmaterial, wie die Steinkohle, zu dienen.

Für die rasche, glänzende Entwickelung der aromatischen Chemie ist es von der grössten Bedeutung gewesen, dass im Steinkohlentheer die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe der chemischen Forschung in jeder Menge von der Technik geliefert wurden. Denn während sich die Paraffine ihrer Eigenschaften halber als ungeeignet erwiesen, um von ihnen aus die aliphatischen Substanzen mit Leichtigkeit aufzubauen, bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ihrer Fähigkeit zu den mannigfaltigsten Reactionen nicht nur die systematische, sondern auch die praktische Grundlage für die Chemie der aromatischen Substanzen. Der Steinkohlentheer, welcher diese Kohlenwasserstoffe enthält, ist die unversiegliche Quelle zur Herstellung zahlloser aromatischer Verbindungen, von denen nicht wenige als Farbstoffe oder als Heilmittel die ausgedehnteste Verwendung gefunden haben.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Steinkohlentheer, welcher ausser den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen und seine methylirten Abkömmlinge, Phenole, Pyridinbasen und andere Verbindungen enthält, wird zunächst durch Destillation in drei oder vier Fractionen geschieden:

1. Leichtöl (3—5 pct.), spec. leichter als Wasser, siedet bis 150°.
2. Mittelöl (8—10 pct.), spec. ungefähr so schwer als Wasser, siedet von 150—210°.
3. Schweröl (8—10 pct.), spec. schwerer als Wasser, siedet von 210—270°.
4. Grünöl oder Anthracenöl (16—20 pct.), ist grün gefärbt und siedet von 270—400°.
5. Rückstand: Pech.

Für die Benzolkohlenwasserstoffe kommt nur das Leichtöl in Betracht, welches durch Waschen mit Schwefelsäure von Brandharzen, Olefinen, Pyridinbasen u. a. m., dann durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit wird. Hierauf unterwirft man es einer sorgfältigen fractionirten Destillation in Colonnenapparaten, ähnlich den bei der Reinigung des Alkohols (I, 125) verwendeten.

Im Steinkohlentheer kommen ausser Benzol folgende Benzolkohlenwasserstoffe vor: Toluol oder Methylbenzol, die drei iso-

meren Xylole oder Dimethylbenzole, die drei isomeren Trimethylbenzole: Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol, ferner Durol oder Tetramethylbenzol.

Für das Verständniss der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen kommt die Bildung derselben unter Entwickelung von Wasserstoff beim Durchleiten einfacher Fettkörper, wie Methan, Alkohol, Aether u. a. m., durch glühende Röhren in erster Linie in Betracht. Man nennt derartige Reactionen *pyrogene Synthesen* oder *Pyrocondensationen*, bei denen besonders dem Acetylen und dem Allylen eine Hauptrolle zufallen dürfte. Wie aus Acetylen Benzol, so könnte aus Acetylen und Allylen Toluol, aus Benzol und Acetylen Naphtalin u. s. w. entstehen (A. **139**, 281; B. **10**, 853; **11**, 1213; **18**, 3032; **19**, 2513; **20**, 660). Zu derartigen Pyrocondensationen geben die glühenden Retortenwände, mit denen bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze die flüchtigen Zersetzungsproducte in Berührung kommen, ausgiebige Gelegenheit. Andrerseits ist jedoch auch die Beschaffenheit des organischen Ausgangsmateriales zu berücksichtigen (B. **28**, 488).

Alkylbenzole C_nH_{2n-6}.

An die Spitze der allgemeinen Bildungsweisen der Alkylbenzole — von denen sich die in dem vorhergehenden Abschnitt aufgezählten Methylbenzole im Steinkohlentheer finden — stellen wir die kernsynthetischen Reactionen (I, 78).

1) Schon wiederholt wurde erwähnt, dass verschiedene symmetrische Trialkylbenzole durch Polymerisation von Alkylacetylenen mit Schwefelsäure erhalten wurden, ähnlich wie durch Polymerisation von Acetylen Benzol entsteht (S. 26):

$$\text{Allylen } 3CH_3.C{\equiv}CH \xrightarrow{SO_4H_2} C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3 \text{ Mesitylen.}$$

Statt der Alkylacetylene kann man Ketone: Aceton, Aethylmethylketon mit Schwefelsäure behandeln (S. 26).

2) Weit allgemeiner ist die 1864 von Fittig entdeckte Reaction: Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung (A. **129**, 369; **131**, 303; B. **21**, 3185):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_4Br.C_2H_5 + C_2H_5J + 2Na = C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5} + NaJ + NaBr.$$

Diese Reaction ist eine höchst werthvolle Verallgemeinerung der von Würtz herrührenden Synthese der Paraffine durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (I, 78).

Einige Tropfen Essigester befördern die Reaction, die um so glatter verläuft, je grösser das Molekulargewicht des Alkyljodides ist.

3) Der Synthese von Tetramethylmethan aus Acetonchlorid und Zinkmethyl (I, 78) entspricht die Synthese des Isopropylbenzols aus Benzal-

chlorid und Zinkmethyl (B. **13**, 45) und des einen Amylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkaethyl:

$$C_6H_5CHCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5CH(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

4) Ihrem Wesen nach beschränkt auf die aromatischen Verbindungen, aber dort von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, ist die von Friedel und Crafts 1877 entdeckte sog. Aluminiumchloridsynthese, bestehend in der Einwirkung der Alkylhaloïde auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Aehnlich wirken Zinkchlorid oder Eisenchlorid. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie $C_6H_5.Al_2Cl_5$, die dann auf die Alkylhaloïde einwirken. Es gelingt ohne Schwierigkeit, sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Aethylgruppen zu ersetzen (B. **14**, 2624; **16**, 1745). Zuweilen wirkt CS_2 als Verdünnungsmittel günstig (A. **235**, 207):

$$CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} HCl + C_6H_5CH_3$$
$$2CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 2HCl + C_6H_4(CH_3)_2$$
$$6CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 6HCl + C_6(CH_3)_6.$$

In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Triphenylmethan) und die Säurechloride (s. Benzophenon und Acetophenon).

Abbaureactionen: 5) Merkwürdigerweise eignet sich das Aluminiumchlorid ebenso gut zum Abbau der Alkylbenzole als zum Aufbau. So werden sowohl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid für sich, als auch besonders leicht beim Einleiten von HCl in das mit Aluminiumchlorid versetzte Polyalkylbenzol die Seitenketten als Chloralkyl abgespalten (A. **235**, 177). Unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, mit Aluminiumchlorid die Seitenketten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs zu übertragen. Dabei werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen sowohl bei dem Aufbau als dem Abbau mittelst Aluminiumchlorid bevorzugt, wie es das folgende Reactionsschema veranschaulicht (Anschütz und Immendorff, B. **18**, 657):

$C_6H_5CH_3 \longleftrightarrow C_6H_4[1,4](CH_3)_2 \longleftrightarrow C_6H_3[1,3,4](CH_3)_3 \longleftrightarrow C_6H_2[1,3,4,6](CH_3)_4 \longleftrightarrow C_6H(CH_3)_5$

$C_6H_5CH_3 \longleftrightarrow C_6H_4[1,3](CH_3)_2 \longleftrightarrow C_6H_3[1,3,4](CH_3)_3 \longleftrightarrow C_6H_2[1,3,4,5](CH_3)_4 \longleftrightarrow C_6H(CH_3)_5$

$C_6H_4[1,3](CH_3)_2 \longleftrightarrow C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3 \longleftrightarrow C_6H_2[1,3,4,5](CH_3)_4$

$C_6H_5CH_3 \downarrow C_6H_6$; $C_6H(CH_3)_5 \updownarrow C_6(CH_3)_6.$

6) In ähnlicher Weise wirkt conc. Schwefelsäure zersplitternd und aufbauend (s. Durol S. 39).

7) Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk (I, 77); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:

Benzoësäure . .	$C_6H_5CO_2H \longrightarrow$	$CO_2 + C_6H_6$	Benzol
Toluylsäuren	$CH_3C_6H_4CO_2H \longrightarrow$	$CO_2 + C_6H_5CH_3$	Toluol
Phtalsäuren . .	$C_6H_4(CO_2H)_2 \longrightarrow$	$2CO_2 + C_6H_6$	Benzol.

8), 9) und 10) Ersatz von anorganischen Resten in Substitutionsproducten von aromatischem Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff.

8) Behandeln von Diazoverbindungen mit Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. 22, 587). Für die Lösung von Constitutionsfragen gebührt dieser Reaction eine besondere Bedeutung. Man erhält die Diazoverbindungen aus Amidoverbindungen, diese aus Nitroverbindungen, den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe.

9) Behandeln von Sulfosäuren (s. d.) mit überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure, conc. Salzsäure oder Phosphorsäure bei 180°.

10) Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen mit Zinkstaub (Baeyer, A. **140**, 295) oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird.

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, einige Polymethylbenzole: Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, auch Hexaaethylbenzol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und Aether. Sie sind selbst gute Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, die alsdann meist durch Petroläther ausgefällt werden können.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Durch Reductionsmittel, besonders HJ Säure, gehen die Alkylbenzole wie das Benzol selbst in hydroaromatische Kohlenwasserstoffe über (S. 2).

2) Sehr wichtig ist das Verhalten der Alkylbenzole bei der Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden nämlich die Seitenketten der Benzolhomologen in CO_2H Gruppen übergeführt. Die Zahl der entstandenen CO_2H Gruppen und ihre Stellung zueinander giebt Auskunft über die Zahl und Stellung der Alkoholradicale in dem oxydirten Benzolkohlenwasserstoff. Durch vorsichtige Oxydation, besonders mit MnO_4K, gelingt es, bei längeren Seitenketten Zwischenproducte zu erhalten, indem die Oxydation nach denselben Regeln erfolgt wie bei den Fettkörpern (vgl. Aromatische Carbonsäuren).

3) Chlor und Brom substituiren in der Kälte H Atome des Benzolrestes, in der Wärme H Atome der Seitenkette (s. Toluol u. S. 37).

4) Conc. Salpetersäure liefert Nitroverbindungen.

5) Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Alkylbenzole zu Sulfosäuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden können (vgl. Bildungsweise 9). Es beruht hierauf ein Ver-

fahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung.

6) Mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 geben die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde und Ketone (s. diese) gebildet werden.

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe, dem Toluol, ist der Theorie nach nur eine Modification denkbar und bekannt: die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig (S. 15).

Von dem Xylol oder Dimethylbenzol sind als von einem Disubstitutionsproduct drei Isomere denkbar (S. 17):

$$\text{o-Xylol } C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\end{cases} \quad \text{m-Xylol } C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{cases} \quad \text{p-Xylol } C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}.$$

Isomer mit den drei bekannten Xylolen ist das Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$.

Von der Formel C_9H_{12} sind schon 8 Isomere denkbar, die sämmtlich bekannt sind: 1) 3 Trimethylbenzole, 2) 3 Aethylbenzole, 3) 2 Propylbenzole: n-Propyl- und Isopropylbenzol.

Die Isomerieerscheinungen werden demnach bedingt durch die Stellung oder den Ort, die Zahl, die Homologie und Isomerie der Alkyle, die H substituirend in das Benzol eingetreten sind.

Constitution. Von den Synthesen der Alkylbenzole ist besonders die Fittig'sche Reaction (S. 33) zu Constitutionsschlüssen geeignet, weil bei ihr soweit bekannt keine intramolekularen Atomverschiebungen eintreten, also die Alkyle den Platz einnehmen, den vorher das Halogenatom einnahm. Ferner ist die Oxydation wichtig, um über Zahl und Stellung der Seitenketten zu entscheiden (s. oben).

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die wichtigsten Alkylbenzole:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
Toluol	$C_6H_5CH_3$ . . .	—	110,3°	0,8708 (13,1/4°)
Xylole, Dimethylbenzole	$C_6H_4(CH_3)_2$			
o-Xylol	. . . .	—28°	142°	0,8932 (0°)
m-Xylol, **Isoxylol** . .	. . . .	—54°	139°	0,8812 (0°)
p-Xylol	. . . .	+15°	138°	0,8801 (0°)
Aethylbenzol	$C_6H_5CH_2CH_3$ . .	—	134°	0,8832 (0°)
Trimethylbenzole . .	$C_6H_3(CH_3)_3$			
[1,2,3]=Hemimellithol	. . . .	—	175°	—
[1,2,4]=**Pseudocumol** .	. . . .	—	170°	—
[1,3,5]=**Mesitylen** . .	. . . .	—	164,5°	0,8694 (9,8/4°)
Methylaethylbenzole .	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$			
o- oder [1,2]- . . .	. . . .	—	159°	0,8731 (16°)
m- oder [1,3]- . . .	. . . .	—	159°	0,8690 (20°)
p- oder [1,4]- . . .	. . . .	—	162°	0,8652 (21°)

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
n-Propylbenzol . . .	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	—	158,5°	0,8810 (0°)
Isopropylbenzol . . .	$C_6H_5CH(CH_3)_2$.	—	153°	0,8798 (0°)
Tetramethylbenzol . .	$C_6H_2(CH_3)_4$			
[1,2,3,4] = Prehnitol .	. . . .	—4°	204°	—
[1,2,3,5] = Isodurol .	. . . .	—	196°	0,8961 (0/4°)
[1,2,4,5] = Durol . .	. . . .	79°	190°	—
Cymol [1,4]-Methylisopropylbenzol	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	—	175°	0,8723 (0°)
Pentamethylbenzol . .	$C_6H(CH_3)_5$ . .	53°	230°	—
Hexamethylbenzol . .	$C_6(CH_3)_6$ . . .	164°	264°	—
Pentaaethylbenzol . .	$C_6H(C_2H_5)_5$ . .	—	277°	0,8985 (19°)
Hexaaethylbenzol . .	$C_6(C_2H_5)_6$ . . .	129°	298°	—

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Stellungsisomeren derselben Formel, also die drei Xylole, nahezu denselben Siedepunkt haben. Bei den Dimethylbenzolen siedet die o-Verbindung am höchsten, dann kommt die Metaverbindung, hierauf die p-Verbindung; dagegen schmilzt die p-Verbindung am höchsten. Von den Tetramethylbenzolen ist das Durol bei gewöhnlicher Temperatur fest, ebenso Pentamethyl-, Hexamethyl- und Hexaaethylbenzol.

Durch Eintritt einer Methylgruppe steigt bei den Methylbenzolen der Siedepunkt um etwa 24—30°: vgl. Toluol, Xylole, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Durch Eintritt von CH_3 in die Seitenkette steigt der Siedepunkt um etwa 24°: vgl. Toluol, Aethylbenzol, n-Propylbenzol.

Toluol $C_6H_5CH_3$, so genannt, weil es bei der trockenen Destillation des Tolubalsams entsteht, findet sich im Steinkohlentheer, begleitet von Thiotolen oder Methylthiophen (s. d.), und ist wie das Benzol für die Technik sehr werthvoll. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen:

1. Aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium.
2. Aus Benzol, Chlormethyl und Aluminiumchlorid.
3. Aus den Polymethylbenzolen und Aluminiumchlorid.
4. Aus den drei Toluylsäuren und den Methylpolycarbonsäuren durch Destillation mit Kalk u. s. w.

Durch Reduction geht das Toluol in *Hexahydrotoluol*, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure, mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser in Benzaldehyd über. Beim Nitriren liefert es o- und p-Nitrotoluol, beim Sulfuriren viel p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Säure.

Hervorzuheben ist die Einwirkung von Chlor auf Toluol. In

der Siedehitze wird ausschliesslich Wasserstoff der Seitenkette substituirt, und es entstehen: Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$,
Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$.

In der Kälte entstehen dagegen o- und p-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. Bei Gegenwart von Jod und $SbCl_5$ tritt das Chlor auch in der Siedehitze nur in den Kern ein (Beilstein und Geitner, A. **189**, 331). Dagegen erleichtert etwas PCl_5 den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (A. **272**, 150).

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}. Mit den drei Dimethylbenzolen ist das Aethylbenzol isomer. Von den drei im Steinkohlentheer vorkommenden Xylolen ist das Iso- oder m-Xylol in grösster Menge vorhanden und technisch wichtig.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden o- und p-Xylol zu o- und p-Toluylsäure, diese schliesslich zu o- und p-Phtalsäure oxydirt. Metaxylol wird schwerer angegriffen. MnO_4K oxydirt die drei Xylole ebenfalls zu den entsprechenden Toluylsäuren und diese zu den entsprechenden Phtalsäuren. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das o- und m-Xylol zu Xylolsulfosäuren (S. 35), deren Salze und Sulfamide sich trennen lassen (B. **10**, 1013; **14**, 2625). Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht p-Xylol zuerst über.

o-Xylol, entsteht auch aus o-Bromtoluol (S. 46), CH_3J und Natrium, mit MnO_4K oxydirt geht es in Phtalsäure über, von Chromsäure wird es wie viele o-Diderivate verbrannt zu CO_2 und H_2O.

m-Xylol oder **Isoxylol.** Theoretisch wichtig ist die Entstehung des m-Xylols aus Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk. Durch diese Reaction ist das m-Xylol mit dem Mesitylen genetisch verknüpft, bei dem sich die [1,3,5]-Stellung der drei Methylgruppen nachweisen lässt. Damit ist für die durch Oxydation des m-Xylols entstehende Toluylsäure und Phtalsäure die m-Stellung erwiesen (S. 19):

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\end{matrix}\right.$$

Mesitylen   Mesitylensäure   Isoxylol   m-Toluylsäure   Isophtalsäure.

p-Xylol, entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$, ferner aus p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol, CH_3J und Na (B. **10**, 1355). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zunächst p-Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit CrO_3 sofort Terephtalsäure. Es löst sich erst in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gut krystallisirenden Sulfosäure.

Aethylbenzol $C_6H_5CH_2CH_3$, kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor (B. **24**, 1955). Es entsteht aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium, Benzol, Aethylbromid und Al_2Cl_6 (B. **22**, 2662), sowie durch Reduction von Styrol $C_6H_5.CH{=}CH_2$. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch CrO_2Cl_2 entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}. Die Isomerie der 8 Verbindungen dieser Formel: 3 Trimethylbenzole, 3 Methylaethylbenzole und 2 Propylbenzole ist bereits erörtert (S. 36). Die physikalischen Constanten der 8 Kohlenwasserstoffe finden sich in der Zusammenstellung S. 36, 37.

Mesitylen, *symmetrisches Trimethylbenzol*, findet sich im Steinkohlentheer und entsteht, wie mehrfach erwähnt wurde, aus Aceton (Kane, 1837) oder Allylen mit conc. Schwefelsäure (S. 25). Der Beweis seiner symmetrischen Structur (S. 20) ist von grundlegender Bedeutung für die Ortsbestimmung der Benzolsubstitutionsproducte. Mit verdünnter Salpetersäure geht das Mesitylen in Mesitylsäure, Mesidinsäure oder Uvitinsäure (S. 25) und Trimesinsäure über:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CO_2H\end{cases}$$

Mesitylen — Mesitylensäure — Uvitinsäure — Trimesinsäure.

Pseudocumol, [1,3,4]-*Trimethylbenzol*, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten. Man trennt es vom Mesitylen mittelst der schwer löslichen Sulfosäure (B. **9**, 258) und stellt es aus dieser wieder dar (S. 35). Es entsteht aus Brom-p-xylol und 4-Brom-m-xylol, was seine Constitution beweist.

Hemimellithol = [1,2,3]-*Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer vor (B. **19**, 2517), entsteht aus Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ und aus 2-Brom-m-xylol mit CH_3J und Na. Die drei Aethyltoluole wurden aus den drei Bromtoluolen mit CH_3J und Na erhalten.

n-Propylbenzol entsteht aus Brombenzol, n-Propylbromid oder -jodid und Na, aus Benzylchlorid und Zinkaethyl und aus Benzol, n-Propylbromid und Al_2Cl_6 bei -2^0 (B. **24**, 768).

Isopropylbenzol, *Cumol* $C_6H_5CH(CH_3)_2$, ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CO_2H$ mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthetisch aus Benzalchlorid und $Zn(CH_3)_2$ und aus Benzol, Isopropylchlorid oder -bromid und Al_2Cl_6. Da beim Erwärmen n-Propylbromid durch Al_2Cl_6 in Isopropylbromid umgelagert wird, so entsteht bei der Al_2Cl_6 Synthese auch bei Anwendung von n-Propylbromid Isopropylbenzol, wenn man nicht in der Kälte arbeitet (s. o.). Im Thierkörper wird Cumol zu Propylphenol oxydirt (B. **17**, 2551).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ lässt die Theorie 22 Isomere voraussehen:

$C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\ (CH_3)_2\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\ C_2H_5\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\ CH_3\end{cases}$	$C_6H_5.C_4H_9$
3 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	6 Isomere	4 Isomere.

a) **Tetramethylbenzole** $C_6H_2(CH_3)_4$, die drei theoretisch möglichen sind bekannt.

Durol = [1,2,4,5]- oder *symm. Tetramethylbenzol* findet sich im Steinkohlentheer (A. **18**, 3034), entsteht aus 6-Brom-pseudocumol und aus

4,6-Dibrom-m-xylol mit CH_3J und Na, aus Toluol und CH_3Cl und aus Penta- und Hexamethylbenzol mit Al_2Cl_6. Durch Oxydation geht es in Durylsäure und Cumidinsäure $(CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ über, woraus sich seine symm. Constitution ergiebt (B. **11**, 31). Conc. Schwefelsäure verwandelt das Durol in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Prehnitol, Pseudocumol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können. Aehnlich verhalten sich Pentamethyl- und Pentaaethylbenzol.

Isodurol = [1,2,3,5]- oder *unsymm. Tetramethylbenzol* entsteht aus Brommesitylen, CH_3J und Na (B. **27**, 3441), woraus seine Constitution folgt; ferner aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod (B. **16**, 2259). Durch Oxydation liefert es 3-Isodurylsäure (B. **15**, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

Prehnitol = [1,2,3,4]- oder **v-Tetramethylbenzol** entsteht aus 2-Brompseudocumol und aus 2,4-Dibrom-m-xylol, CH_3J und Na (B. **21**, 2821). Durch Oxydation geht es in Prehnitylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (B. **19**, 1214) und Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$ über.

4 Dimethylaethylbenzole: [1,2,4] Sdep. 189° und [1,3,4] Sdep. 184°, [1,4,3] Sdep. 185°, entstehen aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod (B. **23**, 988, 2349), [1,3,5] Sdep. 185°, aus Aceton und Methylaethylketon mit SO_4H_2 (B. **18**, 666).

3 Diaethylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Aethylbenzoësäuren, dann Phtalsäuren.

Methyl-n-propylbenzole: o- Sdep. 181°, m- Sdep. 177°, p- Sdep. 183°, entstehen aus o-, m-, p-Bromtoluol, C_3H_7J und Na (B. **24**, 443).

Methyl-isopropylbenzole: nur m- und p- bekannt, letzteres ist das wichtige Cymol. m-Methylisopropylbenzol findet sich im leichten Harzöl (A. **210**, 10).

Cymol = [1,4]-*Methylisopropylbenzol* (s. Tabelle S. 37) findet sich im römischen Kümmelöl aus den Samen von *Cuminum Cyminum* neben Cuminaldehyd, im Oel aus den Samen des Wasserschierlings *Cicuta virosa,* im Oel von *Ptychotis ajowan,* im Thymianöl und im Eucalyptusöl von *Eucalyptus globulus.* Es entsteht: aus Thymol, Carvacrol $C_6H_3(OH)(CH_3)CH(CH_3)_2$, Campher mit P_2S_5 (B. **16**, 791, 2259) oder P_2O_5 (A. **172**, 307); aus Terpentinöl und anderen Terpenen unter Entziehung von 2H durch SO_4H_2 oder Jod. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol $(CH_3)_2CH.C_6H_4CH_2OH$ mit Zinkstaub, und aus Geraniol (I, 205). Synthetisch entsteht das Cymol aus p-Bromisopropylbenzol, CH_3J und Na, wodurch seine Constitution festgestellt ist (Widman, B. **24**, 439, 970, 1362). Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch. Charakteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende cymolsulfosaure Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3)CO_2H$ und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft zu Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ oxydirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht p-Tolylmethylketon (B. **19**, 588; **20**, R. 373).

Butylbenzole: **n-Butylbenzol**, Sdep. 180°. **Isobutylbenzol**, Sdep. 167°. **Sec. Butylbenzol**, Sdep. 171°. **Tert. Butylbenzol**, Sdep. 167°. Letzteres

wird von Brom im Sonnenlicht und in der Kälte nicht angegriffen (B. **23**, 2412; **27**, 1610).

Höhere Homologen des Toluols. Von diesen seien die folgenden erwähnt:

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$. **Pentamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht neben Hexamethylbenzol aus Toluol, Xylol, Mesitylen, CH_3Cl und Al_2Cl_6 (B. **20**, 896). Verhalten gegen conc. SO_4H_2 s. Durol (S. 39).

[1,3,5]-**Diaethylmethylbenzol**, Sdep. 200°, aus Aceton und Methylaethylketon mit Schwefelsäure. [1,3]-**Methyl-tert.-butylbenzol**, Sdep. 185—187°, kommt vor in der Harzessenz, dem Destillationsproduct des Fichtenharzes, entsteht aus Toluol, Isobutylbromid und Al_2Cl_6. Sein Trinitroderivat bildet den künstlichen Moschus (B. **27**, 1606).

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$. **Hexamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht durch Polymerisation von Crotonylen SO_4H_2, durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 300°; fernere Bildungsweise vgl. Durol und Pentamethylbenzol. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ (*Mellithsäure*) oxydirt.

p-**Di-n-propylbenzol**, Sdep. 219°, aus p-Dibrombenzol, und p-n-**Propylisopropylbenzol**, Sdep. 212°, aus Cumylchlorid $ClCH_2.C_6H_4CH(CH_3)_2$ mit $Zn(C_2H_5)_2$, liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure beide n-Propylbenzoësäure, isomer mit Cuminsäure. [1,3,5]-**Triaethylbenzol**, Sdep. 218°, aus Aethylmethylketon mit Schwefelsäure. [1,2,3,4]-**Tetraaethylbenzol**, Sdep. 251°. [1,2,4,5]-**Tetraaethylbenzol**, Schmp. +13°, Sdep. 250°. **Pentaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 37). **Hexaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 37), aus C_6H_6, C_2H_5Br und Al_2Cl_6 (B. **16**, 1745; **21**, 2819).

Nach der Fittig'schen Methode (S. 33) wurden von Brombenzol und Bromtoluol aus folgende Mono- und Dialkylbenzole mit langer Seitenkette erhalten: n-**Octylbenzol**, Sdep. 262°. **Cetylbenzol** $C_6H_5.C_{16}H_{33}$, Schmp. 27°, Sdep. 230° (15 mm). o-**Methylcetylbenzol**, Schmp. 8—9°, Sdep. 239° (15 mm). m-**Methylcetylbenzol**, Schmp. 10—12°, Sdep. 237° (15 mm). p-**Methylcetylbenzol**, Schmp. 27°, Sdep, 240° (15 mm). **Octadecylbenzol**, Schmp. 36°, Sdep. 249° (15 mm) (B. **21**, 3182).

2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Halogensubstitutionsproducte des Benzols.

Als cyclisches Triolefin addirt das Benzol im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom, um damit in *Benzolhexachlorid* und *Benzolhexabromid* überzugehen, Körper, die als [Cyclohexan]-abkömmlinge später im Anschluss an das Hexahydrobenzol abgehandelt werden. Die am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome werden aber auch sehr leicht durch Chlor und Brom substituirt, leichter als die Wasserstoffatome der Paraffine.

Eigenschaften und Verhalten. Die Halogenbenzole sind theils farblose Flüssigkeiten, theils farblose krystallisirte Verbin-

dungen. Sie riechen schwach, aber nicht unangenehm. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in den anderen Lösungsmitteln und sind unzersetzt flüchtig. Von den Dihalogenbenzolen sind die Paraverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur fest, sie schmelzen höher als die Ortho- und Metaverbindungen, sieden jedoch niedriger.

Auffallend ist die innige Bindung der Halogenatome an den Benzolkern, sie treten nicht oder nur ungemein schwierig mit Alkalilauge (B. **18**, 335; **20**, R. 712), nicht mit Ammoniak, Cyankalium u. a. m. in Doppelzersetzung (vgl. dagegen die Halogenalkyle I, 98), wohl aber wirkt Natrium Halogen-entziehend besonders auf die Brom- und Jodbenzole, ein Verhalten, das für die Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen sehr wichtig ist (S. 33). Eigenthümlich ist die Reactionsfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodbenzol mit Piperidin unter Bildung von *Phenylpiperidin* (B. **21**, 2279, vgl. auch Nitrohalogenbenzole S. 52). Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden die Halogenbenzole zu Benzol reducirt.

Fluorbenzole entstehen aus Benzodiazopiperididen durch Uebergiessen mit Flusssäure (Wallach, A. **235**, 258; **243**, 221):

$$C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + NH.C_5H_{10}.HFl.$$

Fluorbenzol C_6H_5Fl, Sdep. 85°, spec. Gew. 1,0236 (20°/4°), wurde auch durch Erhitzen von Fluorbenzoësäure mit Salzsäure erhalten.

p-Difluorbenzol $C_6H_4[1,4]Fl_2$, Sdep 88°, spec. Gew. 1,11.

Chlorbenzole. Bildungsweisen. 1) Freies Chlor wirkt nur träge auf Benzol ein, man befördert die Einwirkung durch Jod, Molybdänchlorid $MoCl_5$ und dem besonders für diesen Zweck geeigneten Ferrichlorid. 2) Durch Phosphorpentachlorid wird die Hydroxylgruppe der freien Phenole selbst schwierig durch Chlor ersetzt; leichter findet dieser Ersatz in den Nitrophenolen statt. 3) Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzolen und aromatischen Halogenderivaten überhaupt beruht in der Umwandlung sog. Diazoverbindungen, die man aus den Amidoverbindungen darstellt, den Reductionsproducten der Nitroverbindungen. Bei diesen Reactionen tritt keine Atomverschiebung ein, sondern das Chlor tritt bei der geeigneten Zersetzung der Diazoverbindung an dieselbe Stelle, an der vorher die Diazo-, die Amido- und die Nitrogruppe stand:

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid.}}{C_6H_5N{=}NCl} = C_6H_5Cl + N_2$$

Kennt man daher bei den Di- und Polysubstitutionsproducten die Constitution einer der in einander auf diese Weise übergehenden Verbindungen, so wird dadurch auch die Constitution der anderen bewiesen.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl	—45°	132°	1,128 (0°)
[1,2]-(o)-Dichlorbenzol . .	$C_6H_4Cl_2$	—	179°	
[1,3]-(m)-Dichlorbenzol . .	. . .	—	172°	
[1,4]-(p)-Dichlorbenzol . .	. . .	+53°	172°	
[1,2,3]-(v)-Trichlorbenzol .	$C_6H_3Cl_3$	16°	218°	
[1,2,4]-(as)-Trichlorbenzol .	. . .	63°	213°	
[1,3,5]-(s)-Trichlorbenzol .	. . .	54°	208°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$	46°	254°	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrachlorbenz.	. . .	50°	246°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrachlorbenzol	. . .	137°	244°	
Pentachlorbenzol . . .	C_6HCl_5	86°	276°	
Hexachlorbenzol . . .	C_6Cl_6	226°	326°	

Bei dem Chloriren von Chlorbenzol entsteht vorzugsweise p-Dichlorbenzol und nur wenig o-Dichlorbenzol. p-Dichlorbenzol wird auch aus p-Chinon (s. d.) mit Phosphorpentachlorid erhalten. Kennzeichnend für die **Dichlorbenzole** ist ihr Verhalten beim Nitriren:

o-Dichlorbenzol liefert [1,2]-Dichlor-4-nitrobenzol, Schmp. 43°.
m-Dichlorbenzol „ [1,3]-Dichlor-4-nitrobenzol, „ 32°.
p-Dichlorbenzol „ [1,4]-Dichlor-3-nitrobenzol, „ 55°.

Hexachlorbenzol, Julin's Chlorkohlenstoff, ist auch bei der durchgreifenden Chlorirung vieler Alkylbenzole erhalten worden. Es tritt ferner beim Leiten von $CHCl_3$ und von C_2Cl_4 durch eine glühende Röhre auf.

Brombenzole werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorsubstitutionsproducte gewonnen, also 1) durch unmittelbare Substitution, vermittelt durch Bromüberträger, wie Aluminiumbromid (B. **10**, 971); 2) aus Phenolen; 3) aus Diazoverbindungen (S. 42):

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monobrombenzol	C_6H_5Br	—31°	155°	1,517 (0°)
[1,2]-(o)-Dibrombenzol . .	$C_6H_4Br_2$	— 1°	224°	2,003 (0°)
[1,3]-(m)-Dibrombenzol . .	. . .	+ 1°	219°	
[1,4]-(p)-Dibrombenzol . .	. . .	89°	219°	
[1,2,3]-(v)-Tribrombenzol .	$C_6H_3Br_3$	87°	—	
[1,2,4]-(as)-Tribrombenzol .	. . .	44°	275°	
[1,3,5]-(s)-Tribrombenzol .	. . .	119°	278°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrabrombenzol	$C_6H_2Br_4$	—	—	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrabrombenz.	. . .	98°	329°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrabrombenzol	. . .	175°	—	(B. **28**, 191)
Pentabrombenzol . . .	C_6HBr_5	260°	—	
Hexabrombenzol	C_6Br_6	üb.315°	—	

Von den Dibrombenzolen entsteht beim Bromiren des Benzols in der Hitze hauptsächlich die p- und nur wenig der o-Verbindung (B. **10**, 1345). Kennzeichnend für die Dibrombenzole ist, wie bei den Dichlorbenzolen das Verhalten beim Nitriren:

o-Dibrombenzol liefert [1,2]-Dibrom-4-nitrobenzol, Schmp. 58°.
m-Dibrombenzol „ 1) [1,3]-Dibrom-4-nitrobenzol, „ 61°, Hauptprod.
2) [1,3]-Dibrom-2-nitrobenzol, „ 82°, Nebenprod.
p-Dibrombenzol „ [1,4]-Dibrom-2-nitrobenzol, „ 85°.

Die Entstehung der Tribrombenzole aus den drei Dibrombenzolen lehrte W. Körner zur Ableitung der Constitution der ersteren und letzteren verwerthen (S. 20). Das Hexabrombenzol entsteht auch durch Erhitzen von CBr_4 auf 300°.

Jodbenzole werden nach Kekulé durch Erhitzen (200°) von Benzol, Jod und Jodsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft für Benzol nach der Gleichung (A. **137**, 161):

$$5C_6H_6 + 4J + JO_3H = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Häufiger sind dieselben aus den entsprechenden Amidoverbindungen mit Hülfe der Diazoverbindungen bereitet werden (S. 42):

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Jodbenzol	C_6H_5J	—30°	188°
[1,2]-(o)-Dijodbenzol . . .	$C_6H_4J_2$	+27°	286°
[1,3]-(m)-Dijodbenzol . . .	. . .	40°	285°
[1,4]-(p)-Dijodbenzol . . .	. . .	129°	285°

Jodoso- und Jodobenzol. Diphenyljodoniumbase. Diese merkwürdigen Verbindungen sind von dem Phenyljodidchlorid ausgehend erhalten worden, in dem sich die beiden Chloratome an das Jod angelagert haben.

Phenyljodidchlorid $C_6H_5JCl_2$, gelbe Nadeln, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von C_6H_5J in $CHCl_3$ oder CCl_4. Mit Alkalilauge geschüttelt liefert es **Jodosobenzol** C_6H_5JO, eine amorphe, gegen 210° explodirende Substanz, die beim Kochen mit Wasser in Jodbenzol und **Jodobenzol** $C_6H_5JO_2$ übergeht, Jodobenzol explodirt bei 227—230° (Willgerodt, B. **26**, 357, 1307, vgl. 1354, 2118; **27**, 1790). Schüttelt man eine innige Verbindung von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd so geht es nach der Gleichung:

$$C_6H_5.JO + C_6H_5.JO_2 + AgOH = JO_3Ag + (C_6H_5)_2J.OH$$

in **Diphenyljodoniumhydroxyd** $(C_6H_5)_2J.OH$ über. Die freie Base ist noch nicht wasserfrei erhalten worden. Ihre wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, hat aber beträchtlich schwächer basische Eigenschaften, als die Lösungen der Ammoniumbasen. Ihr jodwasserstaffsaures Salz, das **Diphenyljodoniumjodid** $(C_6H_5)_2J.J$, ist mit dem Jodbenzol polymer. Es bildet gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen und bei 175—176° schmelzen unter Bildung von Jodbenzol (V. Meyer, B. **27**, 1592; **28**, R. 80).

B. Halogenabkömmlinge der Alkylbenzole.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Benzol selbst, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod, $MoCl_5$ oder Fe_2Cl_6, treten bei den Alkylbenzolen die Chlor- und Bromatome fast nur in den Benzolrest

ein, es entstehen **aromatische** Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4Cl.CH_3 \longrightarrow C_6H_3Cl_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4BrCH_3 \longrightarrow C_6H_3Br_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Dagegen wird beim Einleiten von Chlor und Brom in die siedenden Alkylbenzole fast nur Wasserstoff der Seitenkette ersetzt, es entstehen **aliphatische** Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzotrichlorid}}{C_6H_5CCl_3}$$

Verbindungen, die dem:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{CH_3CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylchloroform}}{CH_3CCl_3}$$

entsprechen und im Anschluss an die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} \longrightarrow \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO_2H}$$

abgehandelt werden, in die man sie leicht umwandeln, und aus denen man sie mit Phosphorpentachlorid darstellen kann.

Im Sonnenlicht wirken Chlor und Brom auch in der Kälte auf die aliphatische Seitenkette substituirend (B. **20**, R. 530). Isopropylbenzol wird durch Chlor in der Siedehitze in p-Chlorisopropylbenzol umgewandelt (B. **26**, R. 771).

Die beiden anderen Methoden, die für die Gewinnung von Halogenabkömmlingen des Benzols in Betracht kommen: Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Oxybenzole und Umwandlung entsprechender Diazoverbindungen, liefern im Benzolrest halogensubstituirte Alkylbenzole. Natürlich kann sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Rest desselben Alkylbenzols eine Substitution stattfinden. Immer sind die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome reactionsfähig, tauschen sich leicht gegen Radicale aus, während die in den Benzolrest eingetretenen Halogenatome eine sehr feste Bindung besitzen. Die aromatischen Monohalogenabkömmlinge der Alkylbenzole, besonders die Bromalkylbenzole, werden vielfach zum Aufbau höherer Alkylbenzole nach der von **Fittig** entdeckten Methode (S. 33) benutzt. Besonders wichtig für die Erkenntniss der Constitution ist die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen, wodurch man auch die in den Seitenketten etwa vorhandenen Halogenatome ermitteln kann (S. 36).

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Von den ungemein zahlreichen, hierher gehörigen aromatischen Halogensubstitutionsproducten der Alkylbenzole mögen zunächst als einfachste Vertreter die Monohalogentoluole übersichtlich zusammengestellt werden:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
[1,4]-p-Fluortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Fl$	—	117⁰
[1,2]-o-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[2]Cl$	—34⁰	156⁰
[1,3]-m-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[3]Cl$	—48⁰	150⁰
[1,4]-p-Chlortoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Cl$	+ 7⁰	163⁰
[1,2]-o-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[2]Br$	—26⁰	181⁰
[1,3]-m-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[3]Br$	—40⁰	183⁰
[1,4]-p-Bromtoluol .	$CH_3[1]C_6H_4[4]Br$	+28⁰	184⁰
[1,2]-o-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[2]J$	—	204⁰
[1,3]-m-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[3]J$	—	204⁰
[1,4]-p-Jodtoluol . .	$CH_3[1]C_6H_4[4]J$	35⁰	211⁰

Das p-Fluortoluol ist nach derselben Methode wie das Fluorbenzol dargestellt worden. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder Fe_2Cl_6 entstehen Para- und Orthoverbindungen in nahezu gleich grossen Mengen. Man kann das p-Chlortoluol von der o-Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150^0 trennen, wodurch die o-Verbindung in eine Sulfosäure übergeht.

Rein gewinnt man die sämmtlichen Monochlor-, Monobrom- und Monojodtoluole durch Zersetzung der aus den drei Amidotoluolen oder Toluidinen erhaltenen Diazoverbindungen (S. 45). Leicht zugänglich sind o- und p-Toluidin aus den entsprechenden Nitrotoluolen (S. 52). Das m-Bromtoluol hat man auch so gewonnen, dass man Acet-p-toluidin bromirte zu m-Brom-acet-p-toluidin und hierauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte (S. 35).

Das m-Chlortoluol ist auch aus dem 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen (I, 319), in das der Methylendiacetessigester sich leicht umwandeln lässt, dargestellt worden, indem man zunächst mit Phosphorpentachlorid Tetrahydro-m-dichlortoluol bereitete, das sich in HCl und Dihydro-m-chlortoluol spaltet. Brom entzieht diesem Körper 2 Wasserstoffatome, es entsteht m-Chlortoluol (B. **27**, 3019):

```
CH3                        CH3                          CH3                        CH3
C═══CH──CO   ──────>   C═══CH──CCl2   ──────>   C═══CH──CCl   ──────>   C═══CH──CCl
CH2──CH2──CH2              CH2──CH2──CH2                CH2──CH2──CH                CH═CH──CH
```

Geht man vom Aethylidendiacetessigester aus, so erhält man [1,3,5]-Chlor-m-xylol.

Die dem p-Jodtoluol entsprechende Jodoso- und Jodoverbindung ist bekannt (B. **26**, 358; **27**, 1903).

Für die Halogentoluole ist ihre Umwandlung in feste Nitrohalogentoluole und ihre Oxydation zu den Halogenbenzoësäuren von bekannter Constitution kennzeichnend. Chromsäure oxydirt die m- und p-Halogentoluole zu den entsprechenden Carbonsäuren, sie verbrennt dagegen die o-Halogentoluole vollständig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium werden alle drei Isomere, auch die Orthoverbindungen, in Carbonsäuren übergeführt.

Aromatische Dihalogentoluole mit gleichartigem Halogen sind 6 Isomere möglich. Die 6 isomeren Dichlortoluole sind bekannt, sie sind isomer mit dem Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ und den drei Chlorbenzylchloriden $ClC_6H_4CH_2Cl$. Auch die 6 isomeren Dibromtoluole sind sämmtlich dargestellt worden. Pentabromtoluol entsteht aus Suberan und Brom (S. 10).

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die leicht zugänglichen Bromderivate von Polymethylbenzolen:

Name	Schmp.	Sdep.
[1,2,4]-Brom-o-xylol	—2°	214°
[1,3,4]-Brom-m-xylol	—	203°
[1,4,2]-Brom-p-xylol	+9°	200°
Tribromhemimellithol (S. 36)	245°	—
[1,2,4,3]-Monobrompseudocumol (S. 36)	—	237°
[1,2,4,3,6]-Dibrompseudocumol	64°	293°
Tribrom-pseudocumol	224°	—
Monobrom-mesitylen (S. 36)	—1°	225°
Dibrom-mesitylen	+60°	285°
Tribrom-mesitylen	224°	—
Monobrom-prehnitol (S. 37)	30°	265°
Dibrom-prehnitol	210°	—
Monobrom-isodurol (S. 37)	—	253°
Dibrom-isodurol	209°	—
Monobrom-durol (S. 37)	61°	262°
Dibrom-durol	199°	317°
Brompentamethylbenzol	160°	289°

Bemerkenswerth ist ferner, dass conc. Schwefelsäure auch Bromatome, ähnlich wie Alkylgruppen (S. 34) zu übertragen vermag; so wird durch conc. Schwefelsäure Monobromdurol zunächst in Dibromdurol und Durol umgewandelt (B. **25**, 1526).

3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe,

in denen der stickstoffhaltige Rest durch Stickstoffbindung mit dem Benzolkern zusammenhängt.

Man kann diese Verbindungen nach der Zahl der in den Resten enthaltenen Stickstoffatome eintheilen. Die erste Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Gruppen nur ein Stickstoffatom enthalten. An die Spitze stellen wir die für die Benzolderivate überhaupt so charakteristischen *Nitro*verbindungen, die stickstoffhaltigen Ausgangskörper zur Gewinnung der folgenden Gruppen. An sie reihen sich die *Amido*verbindungen, zu denen die Generatoren zahlreicher Theerfarbstoffe und therapeutisch wichtiger aromatischer Verbindungen gehören. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden die *Nitroso*- und die *β-Hydroxylamin*verbindungen.

Die zweite Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltigen Reste zwei und mehr miteinander verbundene Stickstoffatome enthalten. Zwei Stickstoffatome enthalten die *Nitroamine*,

die *Nitroso-β-hydroxylamine*, die *Nitrosamine*, die *Azoxyverbindungen*, die *Hydrazine*, die *Diazo-* und die *Azoverbindungen.* Drei Stickstoffatome enthalten die *Nitrosohydrazine*, die *Diazoamidoverbindungen* und die *Azoimidoverbindungen*; vier Stickstoffatome die *Diazohydrazido-* oder *Buzylenverbindungen* und die *Tetrazone*; fünf Stickstoffatome die *Disazoamidoverbindungen.*

Die Kenntniss einiger dieser Körperklassen ist auch für die Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. Denken wir uns diese 17 Gruppen aromatischer Stickstoffverbindungen von den anorganischen Stickstoffverbindungen abgeleitet, deren Formel wir beim Ersatz der aromatischen Reste durch Wasserstoff erhalten, so kommen von den 17 Formeln sieben bereits in freiem Zustande oder in Form anorganischer Verbindungen bekannten Körpern zu, sie sind in der nachfolgenden Uebersicht fett gedruckt:

1. *Nitro*verbindungen	abgeleitet	von	**$H.NO_2$**
2. *Nitroso*verbindungen . . .	„	„	**H.NO**
3. *β-Hydroxylamin*verbindungen	„	„	**H.NHOH**
4. *Amido*verbindungen . . .	„	„	**$H.NH_2$**
5. *Nitroamine*	„	„	**$H.NH.NO_2$**
6. *Nitroso-β-hydroxylamine* . .	„	„	H.N(OH).NO
7. *Nitrosamine*	„	„	H.NH.NO
8. *Azoxy*verbindungen	„	„	H.N^{/O\\}N.H
9. *Hydrazine*	„	„	**$H.NH.NH_2$**
10. *Diazo*verbindungen	„	„	H.N=N.OH
11. *Azo*verbindungen	„	„	H.N=N.H
12. *Nitrosohydrazine*	„	„	$H.N(NO).NH_2$
13. *Diazoamido*verbindungen .	„	„	$H.N{=}N.NH_2$
14. *Azoimido*verbindungen . .	„	„	**H.N<N:N**
15. *Diazohydrazo-* oder *Buzylen*verb.	„	„	$H.N{=}N.NH.NH_2$
16. *Tetrazone*	„	„	H.NH.N=N.NH.H
17. *Disdiazoamido*verbindungen	„	„	H.N=N—NH—N=N.H

Die ersten drei Gruppen werden in der vorstehenden Reihenfolge abgehandelt. An die β-Hydroxylamine (3) schliessen sich die Nitroso-β-hydroxylamine (6). Es folgen die Amidoverbindungen (4), die Nitrosamine (7), die Nitroamine (5), die Diazoverbindungen (10), die Diazoamido- (13), die Disdiazoamido- (17) und die Azoimidoverbindungen (14). Hieran reihen sich die Azoxy- (8) und Azoverbindungen (11). Den Schluss bilden die Hydrazine (9), die Nitrosohydrazine (12), die Tetrazone (16) und Diazohydrazo- oder Buzylenverbindungen (15). Für diese Anordnung sind die genetischen Be-

ziehungen der einzelnen Körperklassen zueinander maassgebend, die vor den rein systematischen den Vorrang beanspruchen.

1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Das Benzol und die Alkylbenzole, die am Kern stehende Wasserstoffatome enthalten, geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroderivate:

$$C_6H_6 + NO_2OH = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

In diesen mehr oder weniger gelblich gefärbten Verbindungen ist der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Bindung, wie im Nitromethan, denn es entstehen durch Reduction Amidoverbindungen:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde mitgetheilt, dass man durch Chlor und Brom sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols ersetzen kann. Anders ist es bei der Einführung der Nitrogruppen. Leicht lassen sich die beiden ersten Nitrogruppen einführen, schwer die dritte, und es ist nicht gelungen, mehr als drei Nitrogruppen mit einem Benzolrest zu verbinden.

Energischer als Salpetersäure wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere Wasser entziehend wirkt; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigtere Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar. Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen erklärt sich durch die Annahme einer Addition der Salpetersäure an doppelte Bindungen des Benzolringes und Abspaltung von salpetriger Säure einer- und Wasser andrerseits (B. **24**, R. 721). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt die Nitrogruppe bei Alkylbenzolen in die aliphatische Seitenkette. Die so entstehenden Verbindungen werden später im Anschluss an die entsprechenden Alkohole abgehandelt (B. **27**, R. 193).

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrokohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser, aber sie sind in concentrirter Salpetersäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. a. m. Die Nitroproducte zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate.

Besonders wichtig ist die leichte Reductionsfähigkeit der Nitroverbindungen. Als Zwischenproducte der Reduction zu Amidoverbindungen hat man die β-Phenylhydroxylamine (S. 54) festgehalten. Wie zwei Ketonmoleküle bei der Reduction zu einem Pinakonmolekül zusammentreten, so vereinigen sich bei der Reduction mit alkoholischer Kalilauge zwei Nitrobenzolmoleküle unter Sauerstoffabgabe zu Azoxybenzol, das leicht zu Azo- und Hydrazobenzol

reducirt werden kann. Diese genetischen Beziehungen veranschaulicht das Schema:

$C_6H_5NO_2$ ⟶ C_6H_5NHOH ⟶ $C_6H_5NH_2$; C_6H_5NHOH ⟶ $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]NH_2\end{cases}$

β-Phenylhydroxylamin, Anilin, p-Amidophenol

$C_6H_5NO_2$ ⟶ $\begin{matrix}C_6H_5N\\ C_6H_5N\end{matrix}\!>\!O$ ⟶ $\begin{matrix}C_6H_5N\\ \Vert\\ C_6H_5N\end{matrix}$ ⟶ $\begin{matrix}C_6H_5NH\\ \vert\\ C_6H_5NH\end{matrix}$

Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol.

Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrokörper entstehen Amidophenole durch Umlagerung der unbeständigen β-Phenylhydroxylamine.

Die leichte Reducirbarkeit der Nitroverbindungen zu Körpern, von welchen viele vor allem in der Theerfarbenfabrikation die mannigfaltigste Verwendung finden, verschaffen ihnen die Bedeutung wichtiger und unentbehrlicher Zwischenproducte.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung werden die Polynitrokohlenwasserstoffe in Polynitrophenole umgewandelt.

Nitrobenzole. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte der bekannten sechs Nitrobenzole enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	$+3^0$	205^0
[1,2]-, o-Dinitrobenzol .	$C_6H_4(NO_2)_2$	116^0	319^0 (773 mm)
[1,3]-, m-Dinitrobenzol .	. . . . .	90^0	303^0 (771 mm)
[1,4]-, p-Dinitrobenzol .	. . . . .	172^0	299^0 (777 mm)
[1,2,4]-, as-Trinitrobenzol	$C_6H_3(NO_2)_3$	57^0	—
[1,3,5]-, s-Trinitrobenzol .	. . . . .	121^0	—

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ wurde 1834 von Mitscherlich (Pogg. Ann. **31**, 625) entdeckt bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Anilin (S. 59). Technisch wird es in grossem Maassstabe dargestellt und meist auf Anilin und auf Azobenzol verarbeitet. Zur technischen Darstellung des Nitrobenzols lässt man unter Rühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu Benzol fliessen, das sich in gusseisernen Cylindern befindet (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers).

Das Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die ähnlich wie Benzaldehyd oder Bittermandelöl riecht, in verdünnter wässeriger Lösung süss schmeckt (B. **27**, 1817), das spec. Gew. 1,20 bei 20^0 besitzt und giftig wirkt, besonders wenn der Dampf eingeathmet wird. Ausser in der Farbentechnik wird das Nitrobenzol auch in der Riechstofftechnik verwendet, um Seifen den Geruch nach Bittermandelöl zu ertheilen (*unächtes Bittermandel-*

Öl, Mirbanöl). Im Laboratorium dient es manchmal als Lösungsmittel. Das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduction wurde oben bereits besprochen (S. 49); das technisch wichtigste Product derselben ist das Anilin (S. 58). Das Nitrobenzol dient bei verschiedenen wichtigen Reactionen als Oxydationsmittel (s. *Rosanilin* und *Chinolin*).

Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$: Schmp. und Sdep. s. o. Kocht man Benzol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt kurze Zeit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Dinitrobenzol neben der in Alkohol leichter löslichen o- und p-Dinitroverbindung (B. **7**, 1372). Die Metaverbindung wird in der Farbstofftechnik zur Bereitung von *m-Phenylendiamin* verwendet.

Das p-Dinitrobenzol gewinnt man auch aus dem p-*Chinondioxim* (s. d.) durch Oxydation, das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der m-Dinitrobenzolbereitung durch Lösen in dem zweifachen Gewicht siedender Salpetersäure und Eingiessen in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure, wodurch sich das o-Dinitrobenzol in Krystallen abscheidet (B. **26**, 266).

Die Dinitrobenzole sind der halbseitigen Reduction fähig zu Nitroanilinen (s. d.), die den genetischen Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dibrombenzolen und den Benzoldicarbonsäuren oder Phtalsäuren vermitteln (S. 20).

Ortho-dinitrobenzol krystallisirt in Tafeln, liefert mit Natronlauge gekocht o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt o-Nitranilin; ähnlich verhalten sich andere aromatische o-Dinitroverbindungen.

Meta-dinitrobenzol bildet mit Ferridcyankalium und Natronlauge erwärmt α- oder [1,OH,2,4]-Dinitrophenol und β- oder [1,OH,2,6]-Dinitrophenol. Durch alkoholisches Cyankalium wird eine NO_2 Gruppe durch Aethoxyl ersetzt unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyangruppe: es entsteht [2]-Nitro-[6]-aethoxybenzonitril (B. **17**, R. 19).

Para-dinitrobenzol, farblose Nadeln.

m- und p-Dinitrobenzol liefern mit Naphtalin additionelle Verbindungen (B. **16**, 234). Durch Erhitzen der Dinitrobenzole mit Chlor oder Brom auf 200° werden die Nitrogruppen ganz oder theilweise durch Halogene ersetzt (B. **24**, 3749).

Trinitrobenzole. Schmp. s. o. [1,3,5]-, **s-Trinitrobenzol** entsteht aus m-Dinitrobenzol, [1,2,4]-, **as-Trinitrobenzol** aus p-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure auf 180°. Das s-Trinitrobenzol lässt sich zu Pikrinsäure oder [1,OH,2,4,6]-Trinitrophenol oxydiren; das s-Trinitrobenzol bildet mit Anilin, Naphtalin u. a. m. additonelle Verbindungen (B. **13**, 2346; **16**, 234).

Nitrohalogenbenzole. Bildungsweisen: 1) Beim Nitriren von Cl-, Br-, J-benzol entstehen überwiegend p- neben o-Mononitrohalogenbenzolen. 2) Durch Behandeln der Dinitrobenzole mit Brom oder Chlor kann eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt werden. 3) Oder man verwandelt die Dinitrobenzole in Nitraniline und ersetzt die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene. 4) Die Nitrophenole liefern mit PCl_5: Chlornitrobenzole.

Die Halogennitrobenzole vermitteln den Uebergang von den Dinitro-, Nitroamido-, Diamido- zu den Halogenamido- und Dihalogenbenzolen, sie sind daher für die Erkenntniss der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Disubstitutionsproducte des Benzols besonders wichtig:

$$C_6H_4\langle^{NO_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4\langle^{NO_2}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4\langle^{NO_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4\langle^{NH_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4\langle^{Br}_{Br}.$$

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren **Mononitrochlor-, brom-** und **Jodbenzole** angegeben:

	[1,2]	[1,3]	[1,4]
$C_6H_4Cl(NO_2)$	32,5°	44,4°	83°
$C_6H_4Br(NO_2)$	41,5°	56°	126°
$C_6H_4J(NO_2)$	49°	33°	171°.

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

Von den zahlreichen bekannt gewordenen Nitrohalogenbenzolen sei noch das in drei einander sehr ähnlichen Modificationen erhaltene [1,Cl,3,4]-**Dinitrochlorbenzol**, Schmp. 36,3°, 37° und 38°, hervorgehoben (B. **9**, 760) und das

[1,3,5,4,Cl]-**Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid** $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, Schmp. 83°, aus Pikrinsäure mittelst PCl_5. Giebt mit wässerigem Ammoniak Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$; beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure. In einem Monohalogennitrobenzol wird das Halogen immer leichter austauschbar, je mehr NO_2 Gruppen eintreten. Pikrylchlorid nähert sich in seinem Verhalten den Säurechloriden.

Nitrotoluole. [1,2]-, o-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[2]NO_2$, Schmp. 10,5°, Sdep. 218°, und [1,4]-, p-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[4]NO_2$, Schmp. 54°, Sdep. 230°, entstehen durch Nitriren von Totuol, sie werden durch fractionirte Destillation getrennt und liefern reducirt die technisch wichtigen Toluidine. Nitrirt man bei —55°, so entsteht 5,5 mal so viel p- als o-Nitrotoluol (B. **26**, R. 362), auch bei höherer Temperatur wird mit rauchender Salpetersäure vorherrschend p-Nitrotoluol erhalten, während Salpeterschwefelsäure bei niederer Temperatur gegen 66 pct. o-Nitrotoluol liefert.

Bei weiterer Nitrirung von o- und p-Nitrotoluol entstehen: [2,4]-**Dinitrotoluol**, Schmp. 70°, [2,5]-**Dinitrotoluol**, Schmp. 48° (B. **21**, 433; **22**, 2679) und [2,4,6]-**Trinitrotoluol**, Schmp. 82°.

Sehr merkwürdig ist die Umwandlung von o-Nitrotoluol durch Brom bei 170° in *Dibromanthranilsäure*:

$$C_6H_4(NO_2)CH_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_6H_2Br_2(NH_2)CO_2H + 2HBr.$$

[1,3]-, m-**Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[3]NO_2$, Schmp. 16°, Sdep. 230°, entsteht, wenn man Acet-p-toluidin $CH_3[1]C_6H_4[4]NHCOCH_3$ nitrirt und die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt (B. **22**, 831). Bei weiterer Nitrirung von m-Nitrotoluol entsteht [3,4]-**Dinitrotoluol**, Schmp. 61°, und [3,5]-**Dinitrotoluol**, Schmp. 92° (B. **27**, 2209).

Nitroproducte anderer Alkylbenzole. Bei der Leichtigkeit, mit der die aromatischen Nitroverbindungen entstehen, eignen sich viele zur Erkennung und zum Nachweis ihrer Grundkohlenwasserstoffe. Einige derselben werden im Nachfolgenden zusammengestellt:

[4]-**Nitro-o-xylol** $NO_2[4]C_6H_3[1,2](CH_3)_2$, Schmp. 29° (B. **17**, 160; **18**, 2670).

[2,4]-**Dinitro-m-xylol**, Schmp. 82°. [2,6]-**Dinitro-m-xylol**, Schmp. 93°. [2,4,6]-**Trinitro-m-xylol**, Schmp. 182° (B. **17**, 2424).

[2]-**Nitro-p-xylol**, Sdep. 239° (B. **18**, 2680). [2,6]-**Dinitro-p-xylol**, Schmp. 123° und [2,3]-**Dinitro-p-xylol**, Schmp. 93°, bilden eine Doppelverbindung vom Schmp. 99° (B. **15**, 2304). [2,3,6]-**Trinitro-p-xylol**, Schmp. 137° (B. **19**, 145).

Nitromesitylen $NO_2[2]C_6H_2[1,3,5](CH_3)_3$, Schmp. 44°. **Dinitromesitylen**, Schmp. 86°. **Trinitromesitylen**, Schmp. 232°.

[3,5,6]-**Trinitro-pseudocumol** $(NO_2)_3[3,5,6]C_6[1,2,4](CH_3)_3$, Schmp. 185°.

[4,5,6]-**Trinitro-v-trimethylbenzol** $(NO_2)_3[4,5,6]C_6[1,2,3](CH_3)_3$, Schmp. 209° (B. **19**, 2517).

Nitroprehnitol $NO_2[5]C_6H[1,2,3,4](CH_3)_4$, Schmp. 61° (B. **21**, 905). **Dinitroprehnitol**, Schmp. 178°. **Dinitro-isodurol** $(NO_2)_2[4,6]C_6[1,2,3,5](CH_3)_4$, Schmp. 156°. **Dinitrodurol** $(NO_2)_2[3,6]C_6[1,2,4,5](CH_3)_4$, Schmp. 205°.

[2,4,6]-**Trinitro-ψ-butyltoluol** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1]CH_3[3]C(CH_3)_3$, Schmp. 96—97°, riecht intensiv nach Moschus und wird als künstlicher Moschus in den Handel gebracht (B. **24**, 2832).

Substitutionsregelmässigkeiten.

Bildung der Diderivate. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und von Toluol werden fast nur p- und o-Diderivate gebildet, während beim Nitriren von Benzol hauptsächlich m-Dinitrobenzol entsteht. Wie Toluol verhalten sich Phenol, Anilin u. a. m.: es entstehen zunächst p- und o-Diderivate. Hauptsächlich m-Verbindungen liefern dagegen Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$, Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$, Benzaldehyd C_6H_5CHO, Benzonitril C_6H_5CN, Acetophenon $C_6H_5CO.CH_3$ und einige andere Verbindungen mit sog. negativen Seitengruppen. Die in den Monoderivaten vorhandenen Substituenten üben also einen bestimmenden Einfluss aus auf den Ort, an dem die weitere Substitution stattfindet. Dabei ist es nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einführt. Aus Chlorbenzol entsteht beim Nitriren hauptsächlich p-Nitrochlorbenzol, während beim Chloriren von Nitrobenzol hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol erhalten wird.

Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Radicalgrösse der Substituenten s. B. **23**, 130.

Regel von Crum Brown und J. Gibson: Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution o- und p-Derivate, im anderen Fall m-Derivate (B. **25**, R. 672).

Bildung der Triderivate. Bei dem weiteren Substituiren: Chloriren, Nitriren der Ortho- und Para-diderivate treten die substituirenden Gruppen in die Para- resp. Orthostellung, so dass aus den Diderivaten [1,2] und [1,4] dieselben Triderivate [1,2,4] gebildet werden (A. **192**, 219).

Aus den Meta-diderivaten [1,3] werden [1,3,4]- und [1,2,3]-Triderivate erhalten. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter, wie in m-Dinitrobenzol, so entstehen [1,3,5]-Derivate.

Bildung der Tetraderivate. Wird ein unsymm. Triderivat [1,2,4] weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate [1,2,4,6] gebildet. Aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. entstehen Trichlor- und Trinitrokörper, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ [1,2,4,6] —NH_2 oder —OH in [1], in denen die eingetretenen Gruppen sich zueinander in der Metastellung [2,4,6 = 1,3,5] befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und NH_2, so erhält man symm. Triderivate $C_6H_3X_3$ [1,3,5].

2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Mononitrosobenzol C_6H_5NO, Schmp. 68°, entsteht 1) durch Oxydation von Diazobenzolchlorid in eiskalter alkalischer Lösung, mit Ferridcyankalium oder MnO_4K neben Diazobenzolsäure, Azobenzol und Diphenyl. 2) Aus Diazobenzolperbromid beim Behandeln mit Alkalien (B. **27**, 1273). 3) Durch Destillation von Azoxybenzol (B. **27**, 1182). Es bildet farblose Krystalle, die unzersetzt zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, sehr flüchtig sind und sich auch mit grüner Farbe lösen, z. B. in Aether. Mit Anilin in Eisessig setzt es sich um zu Azobenzol (B. **26**, 473, 483):

$$C_6H_5NO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{=}NC_6H_5 + H_2O.$$

p-**Dinitrosoderivate** entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, z. B.:

p-**Dinitrosotoluol** $CH_3[1]C_6H_3[2,5](NO)_2$, Schmp. 133°, aus Toluchinondioxim $CH_3C_6H_3(NOH)_2$, gelbe, erstickend chinonartig riechende Nadeln, die durch rauchende Salpetersäure in p-Dinitrotoluol, durch salzsaures Hydroxylamin in Toluchinondioxim umgewandelt werden (B. **21**, 734, 3319).

3. β-Alphylhydroxylamine.

β-Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH, Schmp. 81°, entsteht durch Reduction von Nitrosobenzol, durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Wasser auf Nitrobenzol, in letzterem Falle neben Anilin, Azoxybenzol und Azobenzol (B. **27**, 1432). Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Durch den Luftsauerstoff wird es in wässeriger Lösung rasch zu Azoxybenzol, durch Schwefelsäure und Bichromat zu Nitrosobenzol oxydirt. Mineralsäuren lagern das β-Phenylhydroxylamin in p-*Amidophenol* um. Chlorhydrat, weisse Krystallflocken aus Aether gefällt.

β-o-**Tolylhydroxylamin**, Oel. β-m-**Tolylhydroxylamin**, Schmp. 68°. β-p-**Tolylhydroxylamin**, Schmp. 94°, geht mit heisser, verdünnter Schwefelsäure in Berührung in p-*Toluhydrochinon* über. Durch Oxydation geben die drei β-Tolylhydroxylamine die entsprechenden Nitrosoverbindungen (B. **28**, 245, R. 156).

4. Nitroso-β-alphylhydroxylamine[1].

β-**Phenylhydroxylnitrosamin** $C_6H_5N(OH).NO$, Schmp. 59°, isomer mit Diazobenzolsäure (S. 84), entsteht aus der eiskalten salzsauren β-Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitritlösung (B. **27**, 1548).

[1]) Alphyl abgekürzt statt Alkylphenyl $C_nH_{2n+1}C_6H_4$ (Bamberger).

5. Amidoderivate oder Aniline.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoff durch Amidogruppen von dem Benzol und den Alkylbenzolen ab:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Anilin, Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Anderseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergiebt (S. 62):

$C_6H_5.NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
Phenylamin	Diphenylamin	Triphenylamin

$C_6H_5NHCH_3$	$C_6H_5N(CH_3)_2$
Phenylmethylamin	Phenyldimethylamin.

Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin, welche im Anschluss an die entsprechenden Alkohole betrachtet werden.

A. Primäre Phenylamine.

Bildungsweisen der primären Amine, deren Amidogruppen mit dem Benzolkern verbunden sind, die wir als primäre Phenylamine bezeichnen:

I. Reductionsreactionen:

1) Diese Amidoderivate werden fast ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Als Zwischenproducte der Reduction werden unter geeigneten Bedingungen die β-Phenylhydroxylamine erhalten (S. 54).

Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

a) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Bei den Polynitroverbindungen wird leicht nur eine Nitrogruppe in dieser Weise reducirt, es entstehen Nitroamidoverbindungen.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im anderen Falle wird Chlor oder die Nitrogruppe durch Schwefel oder SH ersetzt (B. **11**, 1156, 2056).

b) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (A. W. Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp 1852). Letztere Methode: Eisen und Salzsäure, wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin, o- und p-Toluidin angewandt. Die Erklärung des Verlaufes dieser Reaction vgl. bei Anilin S. 59.

c) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (Roussin) oder Essigsäure (B. **15**, 2105); oder einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die letztere Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen dienen. Versetzt man die alkoholische Lösung einer Polynitroverbindung mit einer alkoholischen salzsauren Lösung der berechneten Menge $SnCl_2$, so hat man es in der Hand, eine schrittweise Reduction herbeizuführen. Bei o-, p-, [2,4]-Dinitrotoluol wird auf diese Weise die [4]-NO_2-Gruppe reducirt, während mit alkoholischem Schwefelammonium die [2]-NO_2-Gruppe der Reduction unterliegt (B. **19**, 2161).

In manchen Fällen sind noch folgende Reductionsmittel mit Vortheil verwendet worden: d) Arsenigsaures Natrium (J. pr. Ch. [2] **50**, 563), e) Zinkstaub in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung. f) Zur Reduction wasserlöslicher Nitrokörper dient Ferrosulfat mit Barytwasser (B. **24**, 3193) oder Ammoniak (B. **15**, 2294).

2) Durch Reduction von Nitrosoverbindungen, s. Nitrosobenzol (S. 54) und Nitrosodimethylanilin (S. 80).

3) Durch Reduction von Hydrazoverbindungen und Hydrazinen (s. d.).

II. Austauschreactionen: 4) Durch Ersatz eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe, einer Hydroxyl- oder Alkoxylgruppe durch die Amidogruppe. Diese Reactionen haben vorzugsweise Bedeutung für die Bereitung substituirter primärer Phenylamine, denn die Monohalogenderivate, Mononitrokohlenwasserstoffe und Phenole liefern mit Ammoniak erhitzt nur Spuren der Amidoderivate. Dagegen reagiren diese Körpergruppen um so leichter, je mehr Nitrogruppen ausserdem eingeführt sind. [1,2]-Chlor-, Bromnitrobenzol, [1,2]-Dinitrobenzol, [1,2]-Nitrophenol und seine Alkylester, [1,4]-Chlor- und Bromnitrobenzol, [1,4]-Nitrophenol und seine Alkylester geben mit Ammoniak erhitzt Nitroamidoverbindungen. Die [1,3]- oder Metaverbindungen reagiren nicht (B. **21**, 1541; A. **174**, 276).

Phenole können unmittelbar in primäre (und secundäre) Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 300—350° (B. **16**, 2812; **17**, 2635; **19**, 2916; **20**, 1254) umgewandelt werden. Leichter als die Phenole reagiren die Naphtole:

$$\underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_7.OH} + NH_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{Naphtylamin.}}{C_{10}H_7NH_2} + H_2O$$

5) Durch Erhitzen der sulfonsauren Alkalien mit Amidnatrium NH_2Na (B. **19**, 902).

III. Abspaltungsreactionen: 6) Durch Erhitzen von Amidocarbonsäuren:

$$\underset{\text{Diamidobenzoësäuren}}{(NH_2)_2C_6H_3CO_2H} = \underset{\text{Phenylendiamine.}}{C_6H_4(NH_2)_2} + CO_2$$

7) Durch Erhitzen von secundären und tertiären Aminen mit Salzsäure und aus Ammoniumbasen durch rasches Erhitzen für sich:

$$C_6H_5.NHCH_3 + HCl = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl$$
$$C_6H_4.NHC_2H_5HBr = C_6H_5NH_2 + C_2H_5Br.$$

IV. Kernsynthesen:

8) Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl, so entsteht zum Theil salzsaures Monomethylanilin, das sich bei höherer Temperatur

spaltet in Chlormethyl und Anilin (s. o.), bei noch höherer Temperatur (340⁰) wird durch Chlormethyl Wasserstoff im Benzolrest durch Methyl ersetzt, es entsteht Toluidinchlorhydrat; aus Phenyltrimethylammoniumjodid entsteht Mesidinjodhydrat:

$$\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>NH.HCl \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4.NH_2HCl \\ | \\ CH_3\end{matrix} \qquad C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ J\end{matrix} \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_3.NH_2HJ$$

Phenylmethylamin-chlorhydrat — Toluidin-chlorhydrat — Phenyltrimethyl-ammoniumjodid — Mesidinjodhydrat.

Auf diesem Wege kann man secundäre und tertiäre aromatische Basen in isomere primäre verwandeln. Statt der halogenwasserstoffsauren Salze der secundären und tertiären Basen kann man auch Salze primärer Basen mit geeigneten Alkoholen auf 300⁰ erhitzen (B. **13**, 1729):

$$C_6H_5NH_2.HCl + C_4H_9OH = C_4H_9.C_6H_4NH_2.HCl + H_2O$$

Anilinchlorhydrat — Isobutylalkoh. — Amido-tertiär-butylbenzol.

Oder freie Basen mit Paraffinalkoholen und Chlorzink auf 250⁰ (B. **16**, 105).

Eigenschaften und Umwandlungen der Phenylamine. Die primären Amine sind eigenthümlich und nicht unangenehm riechende, farblose Verbindungen, die sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lassen. In Beziehung auf Salzbildung sind sie den Alkylaminen ähnlich (I, 163), allein sie sind weit schwächere Basen als die primären Alkylamine, sie reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser wenig löslich, aber mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$, werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig. Die Verbindungen nähern sich in ihrem chemischem Verhalten den Carbonsäureamiden, wie die ihnen entsprechenden Oxyverbindungen Säuren sind.

Als Typus primärer Phenylamine wird das Anilin eingehend abgehandelt werden.

Einige allgemeine Reactionen der Amidogruppe sind die folgenden:

1) Alkalimetalle lösen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung. Aus Anilin entstehen *Anilinkalium* C_6H_5NHK und *Anilindikalium* $C_6H_5NK_2$ (S. 60).

2) Halogenalkyle verbinden sich mit den Anilinen schliesslich zu *quaternären Ammoniumverbindungen* (I, 164).

3) Mit je einem Molekül eines Aldehydes verbinden sich unter

Wasseraustritt ein oder zwei Moleküle eines primären Amins (B. **25**, 2020). Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv roth gefärbte Verbindungen.

4) Ausserordentlich wichtig für die Entwickelung der aromatischen Chemie ist das Verhalten der freien primären Aniline und ihrer Salze gegen salpetrige Säure geworden. Hierbei entstehen *Diazoamidoverbindungen* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren die Zwischenglieder bei der Umwandlung der Nitro- und Amido-verbindungen in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte geworden sind.

5) Gegen Thionylchlorid verhalten sich die primären Aniline wie die primären aliphatischen Amine (I, 165); es entstehen *Thionylaniline.*

6) Sehr leicht lässt sich ein Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste ersetzen, wodurch die Säureanilide entstehen, die den Säureamiden entsprechen (I, 164). Besonders häufig werden die meist gut krystallisirenden Acetverbindungen dargestellt (S. 60, 61 u.a.).

7) Wie die primären aliphatischen Amine (I, 165), so liefern auch die primären Aniline mit Chloroform und Alkalilauge: *Carbylamine* (I, 232).

8) Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären Aniline unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu *Dialphylsulfoharnstoffen*, während die primären aliphatischen Amine *Alkyldithiocarbaminsäuren* liefern (I, 165).

9) Bedeutungsvoll für die Entwickelung der Chinolinchemie ist die Synthese des *Chinolins* (s. d.) und anderer, Chinolinkerne enthaltender Basen beim Erhitzen von Anilin und anderen primären aromatischen Basen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol.

10) Primäre aromatische Basen liefern mit α-Halogenketoverbindungen erhitzt *Indole* (s. d.), zuweilen neben *Dihydropyrazinderivaten* (s. d.).

Anilin, *Phenylamin*, [*Aminophen*], [*Aminobenzen*] $C_6H_5NH_2$, Schmp. —8°, Sdep. 184°, spec. Gew. 1,0361 bei 0°, ist ein schwach aromatisch riechendes Oel, das sich in 31 Theilen Wasser von 12,5° löst (B. **10**, 709).

Geschichte. Das Anilin wurde 1826 durch Destillation des Indigo von Unverdorben entdeckt und *Krystallin* genannt, der Krystallisationfähigkeit seiner Salze halber. 1834 fand es Runge im Steinkohlentheeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalklösung den Namen *Kyanol.* 1851 stellte Fritsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, die er Anilin nannte von dem Namen *Indigofera anil* der Indigopflanze. In demselben Jahre 1841 bereitete Zinin das „Benzidam" durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Basen bewies A. W. Hofmann 1843 (A. **47**, 37).

Technisch wird das Anilin in grossem Maassstab erhalten durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und etwa $^1/_{40}$ der nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

nöthigen Menge Salzsäure.

Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur $FeCl_2$ und es erfolgt bei Gegenwart von Eisenchlorür eine Reduction des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser, indem das Eisenchlorür als Ueberträger dient. Das fein vertheilte feuchte Metall ist das unmittelbar reducirend wirkende Agens (B. **27**, 1436, 1815):

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Durch welche Mittel man ausserdem das Nitrobenzol zu Anilin reduciren kann, ist oben S. 55 auseinandergesetzt. Auch ist bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 55, 56) für primäre Phenylamine das Anilin meist als Beispiel gewählt. Dasselbe ist der Fall gewesen bei den Umwandlungsreactionen der primären Phenylamine: der Einwirkung von Alkalimetallen, Halogenalkylen, Aldehyden, salpetriger Säure, Thionylchlorid, bei der Säureanilidbildung, dem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkalilauge, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol u. a. m. (vgl. S. 57, 58). Das leicht zugängliche Anilin ist kaum weniger als das Ammoniak selbst in Reactionen eingeführt worden und wir werden ihm bei zahlreichen aromatischen Verbindungen als Generator begegnen. Trotz seiner schwach basischen Eigenschaften fällt es Zink-, Aluminium- und Eisenoxydsalze und verdrängt beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Salzen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit.

Anilin ist giftig. Es ist ein Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Indigo.

Gegen Oxydationsmittel ist das Anilin sehr empfindlich. Es färbt sich an der Luft allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird Anilinlösung purpurviolett gefärbt (B. **27**, 3263). Mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt färbt sich Anilin roth, später intensiv blau. Oxydirt man Anilin mit Chlorkalklösung in der Hitze, oder mit MnO_4K in der Kälte, so kann es durch eine Reihe von Zwischenproducten in *Nitrobenzol* zurückverwandelt werden (B. **26**, 496). Mit Chromsäure liefert es *Chinon* (s. d.), mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze *Anilinschwarz*.

Das Anilin dient zur Herstellung zahlreicher farbstofftechnisch oder therapeutisch wichtiger Verbindungen, wie *Anilinschwarz*, *Fuchsin* und vielen anderen, ferner *Antifebrin*, *Antipyrin* u. a. m.

Anilinsalze: **Chlorhydrat** wird völlig rein und trocken durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Anilinlösung erhalten, Schmp. 192°; in der Technik wird es Anilinsalz genannt. In Wasser zerfliesslich. **Platinchloriddoppelsalz**, gelbe Nadeln, aus Alkohol. **Zinnchlorür- und Zinnchloriddoppelsalz** $SnCl_2.2C_6H_5NH_2.HCl + 2H_2O$ und $SnCl_4.2C_6H_5.NH_2.HCl + 2H_2O$. **Sulfat** $(C_6H_5NH_2)_2SO_4H_2$. **Nitrat** bildet rhombische Tafeln. **Oxalat**, rhombische Prismen. Nicht nur das Chlorhydrat, sondern auch freies Anilin bildet mit einigen Salzen Doppelsalze: Es verbindet sich auch additionell mit Trinitrobenzol (S. 51).

Kaliumanilin C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$ sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die Bildung von Di- und Triphenylamin bei der Einwirkung von Brombenzol auf das Reactionsproduct von Kalium auf Anilin beweist, dass Wasserstoff der Amidgruppe durch Kalium ersetzt wird. Natrium wirkt erst bei 200° auf Anilin; vgl. übrigens Acetanilid (S. 68) und Monomethylanilin (S. 62).

Amidomethylbenzole. Einige Vertreter dieser Gruppe sind für die Farbstofftechnik von grosser Bedeutung, vor allem o- und p-Toluidin. Die meisten Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, liefern aber sehr leicht mit Eisessig gekocht, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, Acetverbindungen (S. 68). Die substituirten Acetamide sind gut krystallisirende Körper von bestimmtem Schmelzpunkt, durchaus geeignet zur Kennzeichnung der Basen, aus denen man sie auf so einfache Weise erhält. Dem Sdep. oder Schmp. der Base ist daher der Schmp. der Acetverbindung beigefügt. Man erhält die Amidomethylbenzole durch Reduction entsprechender Nitroverbindungen und durch Erhitzen salzsaurer Salze der am Stickstoff methylirten Basen, wie Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$, unter Druck bei hoher Temperatur (S. 56).

Toluidine $CH_3.C_6H_4.NH_2$. Die drei Toluidine sind isomer mit Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, das im Anschluss an den Benzylalkohol abgehandelt wird und mit Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ (S. 62). Sie werden durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 52) dargestellt. Das m-Toluidin entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzalchlorid, einem Umwandlungsproduct von m-Nitrobenzaldehyd (B. **15**, 2009; **18**, 3398). Das p-Toluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt (A. **54**, 1).

o-Toluidin, flüssig,	Sdep. 197°;	*Acet-o-toluid*,	Schmp. 110°,	Sdep. 296°
m-Toluidin, „	„ 199°;	*Acet-m-toluid*,	„ 65°,	„ 303°
p-Toluidin, Schmp. 45°,	„ 198°;	*Acet-p-toluid*,	„ 153°,	„ 307°.

Trennung von o- und p-Toluidin. Bei der Nitrirung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluol, aus denen man durch Reduction die technisch wichtigen Toluidine erhält. Man trennt das o- von dem p-Toluidin, indem man das Basengemisch mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die stärkere p-Base bleibt als Sulfat zurück. Oder man benutzt die grössere Löslichkeit des o-Toluidinoxalates (J. pr. Ch. [2] **14**, 449), sowie des o-Acettoluids (B. **2**, 433) zur Trennung von den entsprechenden p-Verbindungen.

Anilin, o- und p-Toluidin lassen sich auch durch das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Mononatriumphosphat trennen (B. **19**, 1718, 2728).

In der Anilinfarbentechnik unterscheidet man:

Anilinöl für Blau: reines Anilin;
Anilinöl für Roth: molekulare Mengen Anilin, o- und p-Toluidin;
Anilinöl für Safranin: Anilin und o-Toluidin, aus dem Destillate (échappés) der Fuchsinschmelze gewonnen.

Die freien Toluidine werden durch Oxydation leicht in Azoverbindungen (B. **26**, 2772) umgewandelt. Schützt man die Amidogruppe durch Einführung eines Säureradicals, z. B. der Acetylgruppe, vor der Oxydation, so kann man die Methylgruppe zur Carboxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiren, also o-Acettoluid in o-*Acetamidobenzoësäure* umwandeln (B. **14**, 263). Bei dem Chloriren, Bromiren oder Nitriren der Acettoluide stellt sich der negative Substituent meist in o-Stellung zu der Acetamidogruppe (vgl. m-Nitrotoluol, S. 52).

o-Toluidin wird wie Anilin durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt, p-Toluidin dagegen nicht. Eisenchlorid scheidet aus der salzsauren o-Toluidinlösung einen blauen Körper, *Toluidinblau*, ab.

Xylidine $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt:

v-o-**Xylidin**, flüssig,	Sdep. 223°;	entsprechendes *Acetxylid*, Schmp.	134°.
as-o-**Xylidin**, Schmp. 49°,	„ 226°;	„ „ „	99°.
v-m-**Xylidin**, flüssig,	„ 216°;	„ „ „	170°.
as-m-**Xylidin**, „	„ 212°;	„ „ „	120°.
s-m-**Xylidin**, „	„ 220°;	„ „ „	144°.
p-**Xylidin**, Schmp. 15°,	„ 213°;	„ „ „	180°.

Das zur Darstellung von Azofarbstoffen dienende technische, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin besteht hauptsächlich aus as-m-Xylidin und p-Xylidin (B. **18**, 2664, 2919).

Amidopolymethylbenzole $(CH_3)_3C_6H_2NH_2$. Das in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnene Product besteht wesentlich aus s-Pseudocumidin und Mesidin und dient zur Darstellung rother Azofarbstoffe (B. **15**, 1011, 2895).

s-Pseudocumidin [$5NH_2$,1,2,4], Schmp. 68°, Sdep. 235°; Acetv. Schmp. 164° (B. 18, 92, 2661).

Mesidin [$2NH_2$,1,3,5], flüssig, Sdep. 230°; Acetv. Schmp. 216° (B. **18**, 2229; **24**, 3546).

Isoduridin [$4NH_2$,1,2,3,5], Schmp. 23°, Sdep. 255°; Acetv. Schmp. 215° (B. **18**, 1149).

Prehnidin [$5NH_2$,1,2,3,4], Schmp. 64°, Sdep. 260°; Acetv. Schmp. 170° (B. **21**, 644, 905).

Amidopentamethylbenzol, Schmp, 151°, Sdep. 277°; Acetv. Schmp. 213° (B. **18**, 1825).

Homologe des Anilins mit grösseren Alkoholradicalen werden nicht nur aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction, sondern auch aus Anilin selbst durch eine *Kernsynthese* erhalten, wenn man Anilin mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250—280° erhitzt (vgl. S. 57).

Das Alkyl stellt sich zur Amidogruppe in p-Stellung. Wendet man Isobutyl- und Isoamylalkohol an, so entstehen p-Tertiärbutyl- und p-Tertiäramylanilin (B. **28**, 407). Ersetzt man bei dieser Synthese Anilin durch Phenol, so erhält man die entsprechenden Phenole (s. d.).

p-**Amidoaethylbenzol** $C_2H_5C_6H_4NH_2$, Schmp. —5⁰, Sdep. 216⁰ (B **22**, 1847).

p-**Amidopropylbenzol**, Sdep. 225⁰; Acetv. Schmp. 87⁰ (B. **17**, 1221).

p-**Amidoisopropylbenzol**, Sdep. 225⁰; Acetv. Schmp. 102⁰ (B. **21**, 1159).

p-**Amidotertiärbutylbenzol**, Schmp. 17⁰, Sdep. 240⁰; Acetv. Schmp. 172⁰ (B. **24**, 2974).

p-**Amidooctylbenzol**, Schmp. 19⁰, Sdep. 310⁰; Acetv. Schmp. 93⁰ (B. **18**, 135).

B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen.

Phenylalkylamine. Bildungsweisen: 1) Die Alkylabkömmlinge des Anilins und seiner Homologen entstehen in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (I, 160) durch Einwirkung der Alkylbromide und Alkyljodide auf die primären Basen, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat oder noch besser von Anilinbromhydrat (B. **19**, 1939) mit Alkoholen auf 250⁰ gewonnen werden, wobei sich zunächst Alkylchloride oder Alkylbromide bilden, die auf das Anilin einwirken.

2) Nach Bildungsweise 1) entsehen die halogenwasserstoffsauren Salze der Mono- und Dialkylaniline nebeneinander. Um die Monoalkylaniline zu bereiten, geht man von den Acetverbindungen der primären Basen aus, löst dieselben in Toluol oder Xylol auf und trägt die berechnete Menge Natrium in die Lösung ein. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das weisse feste Natriumacetanilid, das sich glatt mit Jodalkylen umsetzt. Durch Verseifung des Alkylacetanilides erhält man das Alkylanilin:

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{Na} C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown Na\end{matrix} \xrightarrow{JCH_3} C_6H_5N\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Trennung der primären, secundären und tertiären Basen: Aus einer sauren Lösung eines Gemisches werden durch Natriumnitrit die secundären Basen als ölförmige Nitrosamine gefällt, aus denen man mit Zinn und Salzsäure die Basen zurückgewinnt. Ferner kann man sich zur Trennung der ferrocyanwasserstoffsauren Salze (A. **190**, 184) oder der Metaphosphate bedienen (B. **10**, 795; **22**, 1005; **26**, 1020).

Phenylalkylammoniumbasen. Die tertiären Phenylalkylamine, wie $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, vermögen sich noch mit Alkylhaloïden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen: $C_6H_5N(C_2H_5)_3J$ giebt $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Methyl- und Aethylaniline. Frisch destillirt bilden sie farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

keiten, die allmählich am Licht sich braun färben. Sie riechen ähnlich wie Anilin, aber unangenehmer.

Die **secundären Phenylalkylamine** erinnern im Verhalten an die Dialkylamine (I, 166). 1) Sie bilden Salze und verbinden sich mit Halogenalkylen zu den halogenwasserstoffsauren Salzen der tertiären Amine. 2) Durch Säurechloride und Säureanhydride wird der Imidwasserstoff durch Säureradicale ersetzt. Dieselben Verbindungen kann man auch auf die bei Bildungsweise 2) (S. 62) auseinandergesetzten Weise erhalten. 3) Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosamine (I, 169).

Die **tertiären Phenyldialkylamine**, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidgruppe enthalten, zeigen eine merkwürdige Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, die es gestattet, eine Reihe von Reactionen hervorzurufen, zu denen die primären und secundären Aniline nicht oder nicht in dem Maasse befähigt sind. Vor allem ist das Verhalten der Phenyldialkylamine gegen salpetrige Säure theoretisch und technisch sehr wichtig. Salpetrige Säure führt die Phenyldialkylamine in p-Nitrosoverbindungen über.

Die drei Klassen der aromatischen Amine unterscheiden sich demnach durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

1. Primäre Phenylamine geben *Diazoverbindungen* oder *Diazoamidoverbindungen.*
2. Secundäre Phenylalkylamine geben *Nitrosamine.*
3. Tertiäre Phenyldialkylamine geben p-*Nitrosoverbindungen.*

Einige andere Reactionen der Phenyldialkylamine werden im Anschluss an das Dimethylanilin erwähnt.

Die Methyl- und Aethylaniline zeigen folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

Monomethylanilin,	flüssig,	Sdep. 192°,	spec. Gew. 0,976	(15°).
Dimethylanilin . .	Schmp. 0,5°,	„ 192°,	„ „ 0,9575	(20°/4°).
Aethylanilin	flüssig,	„ 206°,	„ „ 0,954	(18°).
Diaethylanilin . .	„	„ 213,5°,	„ „ 0,939	(18°).

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Verwendung und werden durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf 220° oder durch Einleiten von Chlormethyl in siedendes Anilin gewonnen.

Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ entsteht auch aus *Phenylcarbylamin* (S. 69). Es bildet ein Chlorhydrat und ein Sulfat, die nicht krystallisirbar und im Gegensatz zu den entsprechenden in Aether unlöslichen Salzen des Anilins sich in Aether auflösen. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 330° geht es in p-Toluidin über. Methylphenylnitrosamin s. S. 84. Methylacetanilid s. S. 68.

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ giebt keine krystallisirbaren Salze. Sein Acetat spaltet sich beim Erhitzen in seine Generatoren. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$. Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in p-*Nitrosodimethylanilin* (S. 80), mit Salpetersäure in p-*Nitrodimethylanilin* über. Mit Acetylbromid und Benzoylbromid liefert es Acetyl- und Benzoylmonomethylanilin neben Trimethylphenyliumbromid (B. **19**, 1947).

Das Dimethylanilin ist in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt worden. Mit Chloral verbindet es sich zu einem Abkömmling der p-*Amidomandelsäure* $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$. Mit Phosgen geht es in *Tetramethyl*-p-*diamidobenzophenon* $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]]_2CO$, mit Orthoameisenester und Chlorzink in *Hexamethyl*-p-*leukanilin* $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, mit Benzotrichlorid in *Malachitgrün* (s. d.) über u. s. w.

Ebenso verhalten sich die homologen Mono- und Dialkylaniline. Es möge noch das

Methylaethylanilin $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$, Sdep. 201°, erwähnt werden. Seine Verbindung mit CH_3J ist identisch mit Dimethylanilinaethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid; ferner Methylpropylanilin-aethyljodid identisch mit Aethyl-propylanilin-methyljodid, — ein fernerer Beweis, dass die *5 Affinitäten des Stickstoffs gleichwerthig* sind (I, 168 und B. **19**, 2785). Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

Alkylenaniline. 1) Die beiden Phenylamidgruppen stehen an demselben Kohlenstoffatom: Derartige Verbindungen entstehen aus Formaldehyd und primären Phenylaminen in alkalischer Lösung.

Methylendiphenyldiimid $CH_2(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 65°. Derselbe Körper entsteht auch aus Anhydroformaldehydanilin $(CH_2NC_6H_5)_3$, Schmp. 140°, durch Erhitzen mit alkoholischem Anilin auf 100° (B. **25**, 2020; **27**, 1806). Das Anhydroformaldehydanilin verbindet sich mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylamidoessigsäure.

Sehr merkwürdig ist die Umlagerung von Methylendiphenyldiimid durch Einwirkung von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat in Diamidodiphenylmethan:

$$CH_2(NHC_6H_5)_2 = CH_2(C_6H_4NH_2)_2.$$

Bei der Verbindung von Anilin mit den höheren Aldehyden treten verwickeltere Aldol-artige Condensationen ein (B. **25**, 2020).

2) Die beiden Phenylamidogruppen stehen an verschiedenen C-Atomen: **Aethylendiphenyldiamin** $C_6H_5NH.CH_2.CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 65°, entsteht aus Aethylenbromid durch Erhitzen mit Anilin.

3) Cyclische Verbindungen: **Aethylen-isobutylidendiphenyldiamin** $\begin{matrix} CH_2N(C_6H_5) \\ | \\ CH_2N(C_6H_5) \end{matrix} > CHC_3H_7$, Schmp. 95°, entsteht aus Aethylendiphenyldiamin durch Erhitzen mit Isobutylaldehyd. **Diaethylendiphenyldiamin, n-Diphenylpiperazin** (s. d. u. I, 494).

Gemischte Diamine wurden mittelst Phtalimidkalium erhalten: **Aethylenphenyldiamin** $NH_2CH_2.CH_2NHC_6H_5$, Sdep. 263° (B. **24**, 2191).

Aethylidenanilin $CH_3CH{=}NC_6H_5$, Schmp. 126° und Schmp. 85°. Beide Modificationen entstehen nebeneinander beim Zusammentreffen wässeriger Lösungen der Generatoren: Acetaldehyd und Anilin. Die niedrig schmelzende Modification geht durch Erhitzen, durch Jod in ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung in die höher schmelzende über (B. 27, 1300).

C. **Polyphenylamine.** Die Bildungsweisen und das Verhalten derartiger Verbindungen sollen an dem Di- und Triphenylamin erläutert werden.

Diphenylamin $NH(C_6H_5)_2$, Schmp. 54°, Sdep. 310°. 1) Diese für die Anilinfarbentechnik wichtige Verbindung ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von *Anilinblau*, *Rosanilin* und ähnlichen Farbstoffen zuerst erhalten worden (A. **132**, 160). 2) Es entseht beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf 140° und wird so technisch in grossen Mengen dargestellt:

$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = NH(C_6H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Auf ähnliche Weise hat man homologe *Ditolylamine* u. a. m. bereitet.

3) Diphenylamin bildet sich beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf 260°. 4) Es entsteht auch aus Brombenzol und Anilin beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—390° (B. **27**, R. 74).

Diphenylamin ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden.

Durch Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht es in *Diphenyl*-p-*azophenylen* oder *Chinondianil* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NC_6H_5\\ \vdots \\ [4]NC_6H_5\end{matrix}\right.$ über (B. **20**, R. 719). Chlor und Brom verwandeln Diphenylamin in Tetra- oder Hexahalogensubstitutionsproducte, Salpetersäure in die Hexanitroverbindung (S. 79). Schwefelsäure löst Diphenylamin, die Lösung färbt sich mit Spuren von Salpetersäure dunkelblau: Reaction auf Salpetersäure.

Nitrodiphenylamine s. S. 79. *Nitrosodiphenylamin* s. S. 80.

Durch Erhitzen mit Schwefel geht Diphenylamin in *Thiodiphenylamin* $NH{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}S$ (s. d.), den Grundkörper der *Thionin*farbstoffe, mit Fettsäuren auf 300° erhitzt, in *Acridine* (s. d.), wie $N{\lessdot}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{\gtrdot}CH$, über. Das Diphenylamin dient zur Darstellung von *Triphenylrosanilin* (s. d.) oder *Anilinblau*.

Methyldiphenylamin $CH_3N(C_6H_5)_2$, Sdep. 292° (A. **235**, 21).

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, Schmp. 127°, destillirt unzersetzt, entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 60) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (B. **18**, 2156). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren giebt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction *Triamidotriphenylamin* gebildet wird (B. **19**, 759). Durch

Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht *Hexaphenylrosanilin* (s. d.).

Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Aromatische Thionylamine (Michaelis). Diese den Alkylthionylaminen (I, 169) entsprechenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Basen, eine für diese Verbindungen kennzeichnende Reaction. Die Thionylaniline bilden meist gelbe, auch unter gew. Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die eigenthümlich aromatisch und zugleich nach Chlorschwefel riechen. **Thionylanilin** $C_6H_5N{:}SO$, Sdep. 200°, spec. Gew. 1,236 (15°). **Thionyl-o-chloranilin**, Sdep. 207° bei 46 mm; m-Verbindung Sdep. 233°; p-Verbindung Schmp. 36°, Sdep. 237°. **Thionyl-o-bromanilin**, Sdep. 210° bei 46 mm; m-Verbindung Schmp. 32°; p-Verbindung Schmp. 60°. **Thionyl-o-nitranilin**, Schmp. 32°.

Thionyl-o-toluidin, Sdep. 184° bei 100 mm; m-Verbindung Sdep. 220°; p-Verbindung Schmp. 7°, Sdep. 224° (A. 274, 201) u. a. m.

Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$, nur in Form von Salzen bekannt, entsteht bei der Einwirkung von SO_3 oder $ClSO_3H$ auf Anilin in Chloroformlösung (B. 24, 360) und durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure (B. 27, 1244). **Sulfanilid** $SO_2(NHC_6H_5)_2$ (B. 24, 362).

Die aromatischen **Nitrosamine** und **Nitroamine** sind später vor den Diazoverbindungen abgehandelt.

Phosphorphenylamine. **Phosphazobenzolchlorid** $C_6H_5N{:}PCl$, Schmp. 136—137°, wird durch Einwirkung von PCl_3 auf Anilinchlorhydrat erhalten. **Phosphazobenzolanilid** $C_6H_5N{:}P.NHC_6H_5$ (B. 27, 490). **Anilidophosphorsäuredichlorid** $C_6H_5NH.POCl_2$, Schmp. 84°, wird aus $POCl_3$ und Anilinchlorhydrat erhalten (B. 26, 2939). **Orthophosphorsäureanilid** $(C_6H_5NH)_3PO$, Schmp. 208° (A. 229, 334).

Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N{:}PSCl$, Schmp. 149°, Sdep. 280—290°, aus $PSCl_3$ und Anilinchlorhydrat (B. 28, 1239).

Arsenphenylamine entstehen bei der Einwirkung von Arsenchlorür oder Arsenbromür auf Anilin in Aether oder Chloroform. **Arsenanilidodichlorid** $C_6H_5NHAsCl_2$, Schmp. 87°. **Arsenanilidodibromid**, Schmp. 112°. **Arsendianilidomonochlorid** $(C_6H_5NH)_2AsCl$, Schmp. 127°. **Arsenanilido-dimethyläther** $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$, Sdep. 55° unter 12 mm (A. 261, 279).

Silicotetraphenylamid $Si(NHC_6H_5)_4$, Schmp. 137° (B. 22, R. 746).

Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine.

In der Einleitung zu den Fettsäuren wurde an dem Beispiel der Essigsäure auseinandergesetzt, welche stickstoffhaltigen Abkömmlinge durch Veränderung der Carboxylgruppe erhalten werden können (I, 219). Die erste Kategorie von Verbindungen sind die sog. Säureamide, für die eine verschiedenartige Auffassung möglich ist, entsprechend den Formeln:

$$\text{I. } R'.C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } R'.C\begin{smallmatrix}\nearrow O{-}H\\ \searrow NH\end{smallmatrix}.$$

Von der Formel II leiten sich die Imidoäther ab.

Zahlreiche derartige Fettsäureabkömmlinge sind vom Anilin und seinen primären Homologen aus erhalten worden. Für die Säureamide secundärer Basen kommt nur die Formel I in Betracht. Bei einem primären Amin sind die beiden Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzbar.

Den Säureamiden entsprechen die Thiamide und Isothiamide:

$$\text{I. } R'C\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } R'C\begin{smallmatrix}\nearrow SH\\ \searrow NH\end{smallmatrix}.$$

An diese Körperklassen schliessen sich die Amidchloride, Imidchloride und die Amidine an.

Anilide einbasischer Fettsäuren. Die Anilide oder Phenylamide der Fettsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen (I, 258) wie die Säureamide selbst: 1) Durch Erhitzen der Anilinsalze der Fettsäuren. 2) Durch Einwirkung von Anilin auf Ester, 3) auf Säurechloride, 4) auf Säureanhydride.

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden (S. 77). Sie dienen zur einfachen und raschen Kennzeichnung der aromatischen Basen. Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Durch Kochen mit Schwefel gehen sie in Benzothiazole (s. d.) über.

Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 63), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosaminderivate. Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten. Im Folgenden werden die Anilide der Ameisensäure und der Essigsäure abgehandelt.

Formanilid $C_6H_5NH.CHO$, Schmp. 46°, siedet bei 284° fast unzersetzt (A. **270**, 279) und entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure oder beim raschen Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze und Alkylabkömmlinge. Aus der wässerigen Lösung wird durch Natronlauge das **Natriumformanilid** $C_6H_5N\begin{smallmatrix}\nearrow CHO\\ \searrow Na\end{smallmatrix}$ krystallinisch gefällt, das mit Jodmethyl das **Methylformanilid** $C_6H_5N\begin{smallmatrix}\nearrow CHO\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$, Schmp. 12,5°, Sdep. 253°, ergiebt. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure wird letzteres in Säure und Alkylanilin gespalten (B. **21**, 1107).

Silberformanilid $C_6H_5N:CH(OAg)$ wird aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung mit Silbernitrat gefällt und geht mit Jodmethyl in **Methylisoformanilid** $C_6H_5.N:CHOCH_3$, Sdep. 196°, über (B. **23**, 2274; R. 659). **Phenylimidoformylchlorid-Chlorhydrat** $(C_6H_5N{=}C\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow Cl\end{smallmatrix})_2HCl$ entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung von Phenylisocyanid (S. 69) (A. **270**, 303).

Acetanilid, *Antifebrin* $C_6H_5NHCOCH_3$, Schmp. 112°, Sdep. 304°, entsteht beim Kochen von Anilin mit Eisessig (B. **15**, 1977; Geschwindigkeit der Reaction J. pr. [2] **26**, 208), aus Anilin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ferner aus Malonanilsäure (S. 77). Bemerkenswerth ist die Bildung aus dem isomeren Acetophenonoxim durch Schwefelsäure bei 100° (B. **20**, 2581):

$$C_6H_5.C{=}N(OH).CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH_3.$$

Das Acetanilid bildet aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, kleine weisse Blättchen. Es wird als Antipyreticum und Antirheumaticum angewendet. Einwirkung von PCl_5 s. A. **184**, 86.

Salze. Das **Chlorhydrat** wird durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen geht es in Diphenylacetamidin, Flavanilin (s. d.) und Dimethylchinolin über (B. **18**, 1340). Mit Natriumaethylat setzt es sich beim Erhitzen in Aethylanilin und Natriumacetat um (B. **19**, R. 680).

Natriumacetanilid $C_6H_5NNa.COCH_3$, durch Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung von Acetanilid erhalten, liefert mit Jodalkylen Monalkylacetanilide (B. **10**, 328), aus denen die Monoalkylaniline gewonnen werden können (B. **26**, 2587). Dieselben Acetanilide entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundären Basen. **Mercurioacetanilid** $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$ (B. **28**, R. 113).

Methylacetanilid, *Exalgin*, Schmp. 101°, Sdep. 253° (Antineuralgicum). **Aethylacetanilid**, Schmp. 54°, Sdep. 258°. **n-Propylacetanilid**, Schmp. 47°, Sdep. 266° (B. **21**, 1108).

Substituirte Acetanilide. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen o- und p-Derivate (S. 77).

Diacetanilid $C_6H_5N(COCH_3)_2$, Schmp. 37°, Sdep. 142° bei 11 mm, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf 170—180° oder mit Essigsäureanhydrid auf 200°, sowie durch Kochen von Phenylsenföl mit Essigsäureanhydrid (B. **27**, 91).

Die Acetverbindungen sind ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen. Sie dienen als Erkennungsmittel für viele primäre und secundäre aromatischen Basen. Daher sind die Schmelzpunkte vieler Acetverbindungen im Anschluss an die betreffenden Basen angeführt worden (S. 60, 61).

Nitrosoanilide s. S. 84.

Thioanilide entstehen aus den Aniliden mit P_2S_5, aus Amidinen und aus Isonitrilen mit H_2S. **Thioformanilid** C_6H_5NHCHS schmilzt bei 137° unter Zerfall in H_2S und Phenylisocyanid (B. **11**, 338; A. **192**, 85). Homologe Thioformanilide s. B. **18**, 2292.

Thioacetanilid, Schmp. 75°, geht mit Ferridcyankalium oxydirt in *Aethenylamidothiophenol* $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C.CH_3$ über (B. **19**, 1072). **Methylthioacetanilid**, Schmp. 58—59°, Sdep. 290°.

Methylisothioacetanilid $C_6H_5N{:}C{<}^{CH_3}_{SCH_3}$, Sdep. 245°, **Aethylisothioacetanilid**, Sdep. 250°, entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid (vgl. *Phenylisothiourethane* S. 72 und *Phenylisothioharnstoffe* S. 73). Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in Anilinchlorhydrat und *Thioessigester* (I, 258) zerlegt (B. **12**, 1061).

Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure. Ausser nach den I, 265 erwähnten allgemeinen Methoden entstehen die phenilirten Amidine durch Einwirkung von PCl_3 oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin und Anilid unter Abspaltung von Wasser (B. **15**, 208, 2449):

$$C_6H_5NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 = {C_6H_5NH \atop C_6H_5N} \gt C.CH_3 + H_2O.$$

Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-formylamidin, *Methenyldiphenyldiamin* $C_6H_5N{:}CH.NHC_6H_5$, Schmp. 135°, entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180°, und beim Kochen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und destillirt gegen 250° unter theilweiser Zersetzung in Benzonitril und Anilin.

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei 131°. **Phenyl-aethenylamidin** $C_6H_5.N{:}C(NH_2).CH_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (A. **184**, 362; **192**, 25) (I, 265) ist flüssig.

Phenylirte Carbylamine (I, 232). **Phenylisocyanid**, *Phenylcarbylamin* $C_6H_5N{:}C$, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 166°, wobei starke Polymerisation eintritt, unter 20 mm bei 64° unverändert. Die farblose Flüssigkeit färbt sich bald hellblau, schliesslich dunkelblau und verharzt, sp. Gew. 0,977 (15°). Das Phenylisocyanid entsteht aus Anilin und Chloroform mit alkoholischem Kali, ferner beim Erhitzen von Thioformanilid (S. 68). Das Phenylcarbylamin riecht abscheulich und anhaftend, schmeckt bitter, verursacht Speichelfluss und Kopfschmerzen; bei längerem Einathmen erregt es grossen Ekel und Neigung zum Erbrechen. Es zeigt folgendes Verhalten: 1) Durch Erhitzen auf 220° lagert es sich in *Benzonitril* C_6H_5CN um. 2) Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Methylanilin*. 3) Mit Salzsäure in trockenem Aether giebt es *Phenylimidoformylchlorid* (S. 67); 4) mit Eisessig: *Formanilid*; 5) mit H_2S bei 100°: *Thioformanilid*; 6) mit Schwefel bei 130°: *Senföl*; 7) mit Anilin bei 170°: *Diphenylformamidin*; 8) mit Chlor: *Isocyanphenylchlorid* oder *Phenylimidocarbonylchlorid* (S. 75); 9) mit Phosgen: *Mesoxanilimidchlorid* $C_6H_5N{=}CCl.CO.CCl{=}NC_6H_5$ (I, 484); 10) mit Acetylchlorid: *Brenztraubensäureanilidchlorid* (Nef, A. **270**, 274). **o-Tolylisocyanid**, Sdep. 75° (16 mm), sp. Gew. 0,968 (24°). **p-Tolylisocyanid**, Sdep. 99° (32 mm) (B. **27**, R. 792).

Phenylaminabkömmlinge von Oxxsäuren. Diese Verbindungen sind zu einigen Condensationsreactionen fähig, an denen sich oft das in Orthostellung zum Stickstoff befindliche Benzolwasserstoffatom betheiligt, so dass eine heterocyclische Verbindung entsteht.

Anilidoessigsäure, *Phenylglycocoll*, *Phenylglycin* $C_6H_5NHCH_2CO_2H$, Schmp. 127°, entsteht durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin und Wasser (B. **10**, 2046; **21**, R. 136). Ihre Alkylester erhält man aus Diazoessigester (I, 360) und Anilin. Durch Erhitzen der freien Verbindung auf 150° wird das **Diphenylglycinanhydrid** (I, 353) oder **Diphenyldiazipiperazin** $C_6H_5N{<}{CH_2{-}CO \atop CO{-}CH_2}{>}NC_6H_5$, Schmp. 263°, erhalten (B. **25**, 2270). Neben (s. o.) Phenylglycin entsteht **Diglycolphenylamidsäure** $C_6H_5N(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 150—155° (B. **23**, 1990). **Diglycolphenylamidsäureanhydrid** $C_6H_5N{<}{CH_2CO \atop CH_2CO}{>}O$, Schmp. 148° (B. **25**, 2272), **Imid** $C_6H_5N{<}{CH_2CO \atop CH_2CO}{>}NH$, Schmp.

158⁰ (B. **22**, 1809), **Anil** $C_6H_5N<\substack{CH_2CO\\CH_2CO}>NC_6H_5$, Schmp. 152⁰ (B. **22**, 1802). Phenylglycin und **Bromacetanilid** $C_6H_5NHCO.CH_2Br$, Schmp. 131⁰, geben beim Schmelzen mit Aetzkali an der Luft Indigo (s. d.). Durch Destillation des anilidoessigsauren Calcium mit Calciumformiat entsteht Indol $C_6H_4<\substack{CH\\NH}>CH$ (s. d.). Isomer mit der Diglycolphenylamidsäure ist die **Diglycolanilsäure** $O<\substack{CH_2CONHC_6H_5\\CH_2CO_2H}$, Schmp. 118⁰, aus Diglycolsäureanhydrid und Anilin. Sie geht mit Acetylchlorid in das **Diglycolsäureanil** $O<\substack{CH_2CO\\CH_2CO}>NC_6H_5$, Schmp. 116⁰, über, das mit dem Diglycolphenylamidsäureanhydrid isomer ist (A. **273**, 66). **Thiodiglyco-anilsäure** und **-anilid** (A. **273**, 70).

o-Nitrophenylglycin $NO_2[2]C_6H_4[1]NHCH_2CO_2H$, Schmp. 193⁰ (vgl. *Chinoxaline*).

Homologe Anilidofettsäuren entstehen 1) aus den entsprechenden Bromfettsäuren durch Erhitzen mit Anilin; 2) aus ihren Nitrilen, die sich beim Erhitzen der Aldehydcyanhydrine mit Anilin bilden, z. B. **α-Anilidopropionsäure**, *Phenylalanin* $C_6H_5NHCH<\substack{CO_2H\\CH_3}$, Schmp. 162⁰, wird aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von Aethylidencyanhydrin mit Anilin erhalten (B. **15**, 2036; **23**, 2010).

Anilinabkömmlinge von Ketoncarbonsäuren. **Brenztraubensäureanilid** $CH_3.CO.CONHC_6H_5$, Schmp. 104⁰. **Brenztraubensäureanilidchlorid** $CH_3.CO.CCl{:}NC_6H_5$, Sdep. 136⁰ bei 13 mm, aus Phenylcarbylamin (S. 69) und Acetylchlorid (A. **270**, 299). **Anilbrenztraubensäure** $C_6H_5N{:}C<\substack{CH_3\\CO_2H}$ schmilzt bei 122⁰ unter Zersetzung; sie entsteht aus Anilin und Brenztraubensäure in Aether (A. **263**, 126) und geht leicht in *Aniluvitoninsäure* (s. d.), ein Chinolinderivat, über.

Acetessigsäureanilid $CH_3CO.CH_2CONHC_6H_5$, Schmp. 85⁰, entsteht aus Acetessigester und Anilin bei 130⁰, es lässt sich zu *γ-Methylcarbostyril* (s. d.) condensiren. **Anilacetessigester**, *β-Phenylimidobuttersäureester* $C_6H_5N{:}C<\substack{CH_2CO_2C_2H_5\\CH_3}$ oder **β-Anilidocrotonsäureester** $C_6H_5NHC\substack{\nearrow CHCO_2C_2H_5\\ \searrow CH_3}$, ein dickes Oel, entsteht aus Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Alkalien und Säuren wird er in seine Generatoren gespalten. Er lässt sich zu *γ-Oxychinaldin* (s. d.) und *Phenyllutidoncarbonsäure* (s. d.) condensiren (B. **20**, 947, 1398; **22**, 83). Aehnlich verhalten sich die Tolylamidoverbindungen (B. **21**, 523).

Anilinderivate der Kohlensäure.

Die zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen werden in derselben Reihenfolge abgehandelt wie die Amin- und Alkylaminderivate der Kohlensäure, mit denen sie sich auf diese Weise am übersichtlichsten vergleichen lassen (I, 386—420).

Carbanilsäure, *Phenylcarbaminsäure* ist in freiem Zustand nicht bekannt (vgl. I, 421). Ihre Ester, die **Phenylurethane**, entstehen: 1) aus Anilin und Chlorkohlensäureestern (B. **18**, 978), 2) aus Carbanil und Alkoholen (B. **8**, 654). 3) Aus Harnstoffchloriden und Alkoholen (B. **24**, 2108). **Methylester** $C_6H_5NH.CO_2CH_3$, Schmp. 47⁰, geht mit Schwefelsäure in Amidosulfobenzoësäuren über (B. **18**, 980). **Aethylester**, Schmp. 52⁰.

Harnstoffchloride entstehen aus secundären aromatischen Basen und Phosgen in Benzollösung (B. **23**, 424). **Methylphenylharnstoffchlorid**

$(CH_3)(C_6H_5)N.COCl$, Schmp. 88°, Sdep. 280°. **Diphenylharnstoffchlorid** $(C_6H_5)_2N.COCl$, Schmp. 85°. Mit Benzol und Aluminiumchlorid gehen sie in die Amide von Benzoësäure über (B. **20**, 2118; **24**, 2108), s. Synthesen der aromatischen Carbonsäuren. Mit Natrium in Aether entsteht aus **Di-p-tolylharnstoffchlorid**, Schmp. 102°, ein tetrasubstituirtes Oxamid (S. 76) (B. **25**, 1819, 1825).

Phenylirte Harnstoffe. **Phenylharnstoff** $NH_2CONHC_6H_5$, Schmp. 144°, entsteht 1) aus Cyansäure und Anilin (vgl. I, 391) durch Verdampfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumisocyanat (B. **9**, 820); 2) aus Ammoniak und *Carbanil* (S. 74).

Sym. Alkylphenylharnstoffe entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Isocyansäureester (I, 408) oder von Phenylisocyanat (S. 74) auf Alkylamine. Sym. **Aethylphenylharnstoff** $C_2H_5NHCONHC_6H_5$, Schmp. 99°. Asym. Alkylphenylharnstoffe, aus Alkylanilinchlorhydrat und Kaliumisocyanat: as-**Aethylphenylharnstoff**, Schmp. 62°.

Sym. **Diphenylharnstoff, Carbanilid** $CO(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 235°, Sdep. 260°, entsteht: 1) aus Phosgen und Anilin (B. **16**, 2301); 2) aus Phenylisocyanat und Anilin (A. **74**, 15); 3) aus s-Diphenylsulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd oder alkoh. Kalilauge (A. **70**, 148); 4) aus Anilin und Harnstoff bei 170°; 5) aus Monophenylharnstoff und Anilin bei 190° (B. **9**, 820); 6) aus Diphenylcarbonat mit Anilin bei 170° (B. **18**, 516). Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind.

as-**Diphenylharnstoff** $NH_2CON(C_6H_5)_2$, Schmp. 189°, zerfällt beim Erhitzen schliesslich in Diphenylamin und Cyansäure. Er entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 100°.

Triphenylharnstoff $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)_2$, Schmp. 132° und **Tetraphenylharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)_2$, Schmp. 183°, sind ebenfalls aus Diphenylharnstoffchlorid erhalten worden (B. **9**, 398).

Cyclische Alkylenphenylharnstoffabkömmlinge vgl. I, 392. **Aethylenphenylharnstoff** s. B. **24**, 2192. **Trimethylenphenylharnstoff** (B. **23**, 1173). **Aethylencarbanilid** $CO\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)CH_2\\ N(C_6H_5)CH_2\end{smallmatrix}$, Schmp. 183° (B. **20**, 784). **Trimethylencarbanilid**, Schmp. 153° (B. **20**, 783).

Ureïde der phenylirten Harnstoffe von Monocarbonsäuren (I, 392). **Acetylphenylharnstoff** $CH_3CONH.CO.NHC_6H_5$, Schmp. 183°. **Acetylcarbanilid** $C_6H_5NH.CO\ N(COCH_3)C_6H_5$, Schmp. 115° (B. **17**, 2882).

Ureïde von Oxysäuren (I, 392). **Glycolylphenylharnstoff**, *Phenylhydantoïn*, Schmp. 160°, aus Phenylglycin und Harnstoff bei 160°. **Diphenylhydantoïn**, Schmp. 139° (B. **25**, 2274).

Phenylirte Pseudoharnstoffderivate (I, 396). **Aethylisodiphenylharnstoff**, Anilidophenylcarbaminsäureaethyläther $C_6H_5N{:}C(OC_2H_5)NHC_6H_5$, Oel, aus Carbodiphenylimid mit Alkohol bei 160—190° (B. **27**, 926).

Phenylirte Ureïde der Kohlensäure. **Phenylallophansäureester** $C_6H_5NH.CO.NHCO_2C_2H_5$, Schmp. 120° (J. pr. Ch. [2] **32**, 18). **Diphenylallophansäure** s. B. **4**, 246. **Diphenylbiuret** $C_6H_5NH.CONH.CO.NHC_6H_5$, Schmp. 210° (B. **4**, 265). **Triphenylbiuret**, Schmp. 147° (B. **4**, 250).

Phenylhydroxylharnstoff $C_6H_5NH.CO.NHOH$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung, entsteht aus Carbanil und Hydroxylaminchlorhydrat (A. **263**, 264).

Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbaminsäuren und des Thioharnstoffs (I, 396). **Phenylcarbaminsäurethiomethylester** $C_6H_5NH.COSCH_3$, Schmp. 83°, und **Aethylester**, Schmp. 74°, entstehen aus Diphenylamidinthioalkylen (S. 73) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (B. **15**, 339).

Phenylsulfurethan, *Xanthogenanilid, Thiocarbanilsäureaethylester* $C_6H_5NHCSOC_2H_5$ oder $C_6H_5N{=}C(SH)OC_2H_5$, Schmp. 71°, entsteht aus Phenylsenföl mit Alkohol bei 120° oder mit alkoh. Kali. Mit primären und secundären Basen setzt es sich zu Phenylsulfoharnstoffen um. Beim Destilliren zerfällt es in Phenylsenföl und Alkohol (B. **15**, 1307, 2164). Mit Ferridcyankalium alkalisch oxydirt geht es in *Aethoxysenföl* oder *Aethoxybenzothiazol* $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C.OC_2H_5$ (s. d.) über. Es löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen (s. u.) in Alkalien und bildet auch mit Silber, Quecksilber und Blei Metallverbindungen.

Phenylimidothiocarbonsäure $C_6H_5N{:}C{<}^{OH}_{SH}$ ist nicht bekannt (vgl. I, 397), ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen der Phenylsulfurethane oder auf die freien Phenylsulfurethane; ähnlich verhalten sich die Thioacetanilide (S. 68) und die Phenylsulfoharnstoffe (s. u.). **Oxaethylthiomethylester** $C_6H_5N{:}C{<}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$ siedet bei 260° unter Zersetzung. **Diaethylester**, Schmp. 30° (A. **207**, 148).

Phenyldithiocarbaminsäure-Abkömmlinge. Die freie Säure zerfällt aus dem Kaliumsalz abgeschieden in Anilin und Schwefelkohlenstoff. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5NHCSSK$ entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium mit Anilin. Es bildet goldgelbe Krystalle (B. **24**, 3022).

Phenyldithiocarbaminsäuremethylester, Schmp. 87°, und **Phenyldithiourethan**, Schmp. 60°, entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen, Generatoren, in die sie sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder spalten. Sie lösen sich in Alkalien.

Aethylphenyldithiourethan $(C_2H_5)C_6H_5NCSSC_2H_5$, Schmp. 68°, Sdep. 310°, aus Aethyldiphenylamidinthioaethyl (S. 73) mit CS_2 bei 160°. Diese Verbindungen sind sehr beständig, lösen sich nicht mehr in Alkalien und werden durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden sie, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylsulfharnstoff Additionsproducte (B. **15**, 568, 1308).

Phenylthiuramsulfür $S(CSNHC_6H_5)_2$, Schmp. 137° (B. **24**. 3023).

Methylphenylthiocarbaminchlorid $(CH_3)C_6H_5N.CSCl$, Schmp. 35°, aus Methylanilin und Thiophosgen (B. **20**, 1631).

Phenylsulfoharnstoffe (vgl. I, 398).

Phenylsulfoharnstoff, *Sulfcarbanilamid* $NH_2CSNHC_6H_5$, Schmp. 154°, aus Phenylsenföl und Ammoniak. Durch Kochen mit Silbernitrat geht er in Phenylharnstoff (S. 71) über, mit HgO in Phenylcyanamid. Einwirkung von CH_3J s. B. **25**, 48.

s-Diphenylsulfoharnstoff, *Sulfcarbanilid* $C_6H_5NHCSNHC_6H_5$, Schmp. 151°, farblose glänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen (B. **19**, 1821). Er entsteht 1) aus Phenylsenföl (S. 75) und Anilin in alkoholischer Lösung, 2) durch Kochen von Anilin und CS_2 mit alkoholischem Kali unter Entziehung von H_2S.

Von dem Sulfocarbanilid sind zahlreiche Reactionen untersucht: 1) Jod verwandelt es in Sulfcarbanil (S. 75) und Triphenylguanidin (S. 74). 2) Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Phenylsenföl und Anilin

gespalten. Gemischte sym. Sulfcarbanilide, wie $C_3H_5NH.CSNH.C_6H_4C_2H_5$, liefern bei dieser Spaltung zwei verschiedene Senföle und zwei verschiedene Basen (B. **16**, 2016). 3) Durch Entschwefeln mit HgO geht er in den sym. Diphenylharnstoff (S. 71) über. 4) In Benzollösung entsteht mit HgO Carbodiphenylimid (S. 76). 5) Durch Ammoniak und PbO entsteht Diphenylguanidin, mit Anilin Triphenylguanidin.

Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoffe lösen sich in Alkalien zu Salzen, in denen das Metall am Schwefel steht (vgl. Thioacetanilid S. 68).

Ueber Alkylphenylsulfoharnstoffe s. B. **17**, 2088; **23**, 815; **26**, 1686. **as-Diphenylsulfoharnstoff**, Schmp. 198°, aus Diphenylaminrhodanid (B. **26**, R. 607). **Triphenylthioharnstoff**, Schmp. 152° (B. **17**, 2092). **Tetraphenylthioharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CS.N(C_6H_5)_2$, Schmp. 195°, entsteht durch Erhitzen von *Triphenylguanidin* (S. 74) mit CS_2 (B. **15**, 1530).

Phenylsulfhydantoïne. Während sich das früher für Thio- oder Sulfhydantoïn gehaltene Product als Pseudothiohydantoïn (I, 401) erwies, sind aromatische Phenylsulfhydantoïne bekannt geworden.

Phenyl-α-methylsulfhydantoïn $CS\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)-CO\\NH.CHCH_3\end{matrix}$ oder $HS.C\!\leqslant\!\begin{matrix}N(C_6H_5)-CO\\N-CHCH_3\end{matrix}$, Schmp. 184°, aus Phenylsenföl und Alanin durch Zusammenschmelzen (B. **24**, 3278).

Phenylirte Pseudosulfoharnstoffderivate (vgl. I, 398, 400). Man erhält derartige Verbindungen z. B. aus Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoff durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden oder -bromiden in alkoholischer Lösung (B. **25**, 48). In letzterem Fall entsteht das Jodhydrat einer Base, die mit Natriumcarbonatlösung abgeschieden wird und von neuem Halogenalkyl zu addiren vermag. Beim Erwärmen mit alkohol. Kali spalten die Imidophenylcarbaminsäurethioester Mercaptane ab.

Imidophenylcarbaminsäurethiomethylester $\begin{matrix}C_6H_5NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CSCH_3$, Schmp. 71°. **Diphenylamidinthiomethyl**, *Phenylimidophenylcarbaminsäurethiomethylester* $\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5N\end{matrix}\!\!>\!C.SCH_3$, Schmp. 110°. Beide liefern beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Phenylcarbaminsäurethiomethylester (S. 72), woraus die Stellung der Methylgruppe am Schwefel folgt. Mit alkohol. Ammoniak auf 120° erhitzt entstehen Phenylguanidine (S. 74) und Mercaptan. Mit CS_2 erhitzt geht das Diphenylamidinthiomethyl in Phenylsenföl (S. 75) und Phenyldithiocarbaminsäureester (S. 72) über (B. **15**, 343).

Mit CH_2J_2, $CH_2Br.CH_2Br$, $CH_2Br.CH_2CH_2Br$ liefert der Diphenylthioharnstoff cyclische Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs (B. **21**, 1872):

$$C_6H_5N{=}C\!<\!\begin{matrix}N-C_6H_5\\S>CH_2\end{matrix} \qquad C_6H_5N{=}C\!<\!\begin{matrix}NC_6H_5-CH_2\\S-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix} \qquad C_6H_5N{=}C\!<\!\begin{matrix}NC_6H_5-CH_2\\S-CH_2-CH_2\end{matrix}$$

Der Aethylenabkömmling enthält den sog. Thiazolring, der Trimethylenabkömmling den nächst höheren, mit dem Thiazolring homologen Ring.

Pseudo-phenylthiohydantoïnsäure $HN{:}C\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_5\\S.CH_2CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 150°, und **Pseudo-diphenylthiohydantoïnsäure** $C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_5\\SCH_2CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus Phenyl- und Diphenylthioharnstoff mit Chloressigsäure. Durch Abspaltung von Wasser gehen diese Verbindungen in

Pseudo-phenylthiohydantoïn $HN{:}C\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)CO\\S-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}$, Schmp. 178°, und **Pseudo-**

diphenylthiohydantoïn $C_6H_5N:C<{}^{N(C_6H_5)CO}_{S——CH_2}$, Schmp. 176⁰, über. Beide Verbindungen zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak bezw. Anilin und *Phenylsenfölessigsre* $OC<{}^{N(C_6H_5)CO}_{S——CH_2}$ (I, 401) (A. **207**, 128; B. **14**, 1660).

Phenylhydroxylthioharnstoff $C_6H_5NHCSNHOH$, Schmp. 106⁰, aus Hydroxylamin und Phenylsenföl, zersetzt sich leicht in H_2O, S und Phenylcyanamid (B. **24**, 378).

Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$ schmilzt bei 140⁰ unter Zersetzung; entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat. Es setzt sich mit Aldehyden unter Hydrazonbildung um. Durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Carbonsäurechloriden liefert es Thiobiazolinabkömmlinge (s. d.), wie $C_6H_5N:C<{}^{NH—N}_{S—CH}$ Phenylimido-thiobiazolin (B. **27**, 613).

Phenylirte Guanidinderivate (vgl. I, 401).

Diphenylguanidin, *Melanilin* $NH:C(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 147⁰, entsteht aus Cyananilid (S. 75) und Anilinchlorhydrat, also auch durch Einwirkung von Chlorcyan (I, 411) auf trockenes Anilin. Es ist, wie das Guanidin selbst, eine einsäurige Base. Durch CS_2 wird es in Diphenylsulfoharnstoff und Rhodanwasserstoff zersetzt.

α-**Triphenylguanidin** $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 143⁰, entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff oder Diphenylsulfoharnstoff für sich oder mit Kupfer auf 140⁰, ferner durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin mit PbO oder HgO, oder durch Kochen derselben mit Jodlösung. CS_2 spaltet es in Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl (S. 75).

β-**Triphenylguanidin** $NH:C<{}^{N(C_6H_5)_2}_{NHC_6H_5}$, Schmp. 131⁰, ist durch Erhitzen von Cyananilid mit Diphenylaminchlorhydrat erhalten worden. CS_2 spaltet es in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Sym. **Tetraphenylguanidin** $NH:C[N(C_6H_5)_2]_2$, Schmp. 130⁰, entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei 170⁰.

Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure (vgl. I, 406).

Phenylisocyanat, *Carbanil* $C_6H_5N:CO$, eine bei 166⁰ siedende, beissend riechende Flüssigkeit, entsteht: 1) durch Destillation von Oxanilid oder 2) von Carbanilsäureestern mit P_2O_5 (B. **25**, 2578 Anm.); ferner 3) aus Diazobenzolsalzen (S. 91) durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer (B. **25**, 1086); 4) durch Leiten von Phosgen $COCl_2$ in geschmolzenes Anilinchlorhydrat (B. **17**, 1284) oder 5) aus Phenylsenföl $C_6H_5.N:CS$ beim Erhitzen mit HgO auf 170⁰ (B. **23**, 1536).

Das Carbanil verhält sich ganz ähnlich wie die Isocyansäurealkylester (vgl. I, 408): Mit Wasser geht es in Diphenylharnstoff (S. 71) über. Mit Alkoholen und Phenolen verbindet es sich zu Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der *alkoholischen Hydroxyle* dienen kann (B. **18**, 2428, 2606). Aehnlich reagirt es mit der SH Gruppe, sowie auch mit der Hydroxylgruppe der Aldoxime und Ketoxime. Mit der Gruppe C:O und der Gruppe C:S reagirt das Carbanil nicht (B. **25**, 2578).

Mit NH_3 entsteht Phenylharnstoff (S. 73). In Diazoamidoverbindungen $C_6H_5N_2NHR'$ wird der Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt (S. 95) (B. **22**, 3109).

Alle diese Phenylcyanatreactionen, welche bei Abwesenheit von Wasser erfolgen, finden nach H. Goldschmidt in normaler Weise ohne Umlagerungen statt und eignen sich daher zu *Constitutionsbestimmungen* (B. **23**, 2179).

Durch Erhitzen von Carbanil mit Benzol und Al_2Cl_6 entsteht Benzoylanilid (s. Synthesen der Benzoësäure und ihrer Homologen).

Triphenylisocyanurat $C_3O_3(NC_6H_5)_3$, Schmp. 275° (vgl. I, 411), entsteht 1) durch Polymerisation aus Carbanil beim Erhitzen mit Kaliumacetat (B. **18**, 3225); 2) durch Einwirkung von conc. Salzsäure bei 150° auf Triphenylisomelamin.

Triphenylcyanurat $C_3N_3(OC_6H_5)_3$, Schmp. 224°, wird durch Einwirkung von Cyan- oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium erhalten (vgl. I, 410).

Isocyanphenylchlorid, *Phenylimidocarbonylchlorid* $C_6H_5N:CCl_2$, Sdep. 209° (corr.), farbloses, stechend riechendes Oel, das aus Phenylisocyanid (S. 69) und Chlor in Chloroformlösung entsteht und mit Anilin in α-Triphenylguanidin übergeht (A. **270**, 282).

Rhodanphenyl $C_6H_5S.CN$, Sdep. 231°, ist isomer mit Phenylsenföl und dem *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4<\substack{S\\N}>CH$ (s. Amidothiophenole). Es entsteht durch Einwirkung 1) von Rhodanwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat (S. 91); 2) von Cyanchlorid auf Thiophenolblei. Es verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester (I, 415).

Phenylsenföl, *Sulfcarbanil*, *Isothiocyansäure-phenylester* $C_6H_5N:CS$, Sdep. 222°, ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) durch Abspaltung von Anilin mittelst heisser Schwefelsäure, oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäure (B. **15**, 986); 2) neben Triphenylguanidin (S. 74) aus Diphenylsulfoharnstoff mit alkoh. Jodlösung; 3) durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin.

Beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt, indem das zunächst entstehende Phenylisocyanid (S. 69) sich bei der Reactionstemperatur in Benzonitril umlagert (s. synthetische Bildungsweisen der Benzoësäure und ihrer Homologen). Mit wasserfreien Alkoholen auf 120° erhitzt, oder durch alkoh. Kalilösung geht es in Phenylsulfurethane (S. 72) über. Mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin geht es in Phenylsulfoharnstoffe (S. 72) über. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern und Thiophenoläthern vereinigt sich das Phenylsenföl unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu Thioaniliden von Carbonsäuren (B. **27**, 1733).

Phenylirte Cyanamidderivate (vgl. I, 418).

Phenylcyanamid, *Cyananilid* $C_6H_5NHCN + {}^1/_2H_2O$, Schmp. 47°, es verliert im Exsiccator das Krystallwasser, wird flüssig und bildet an feuchter Luft wieder das Hydrat. Bei längerem Stehen oder Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin. Es entsteht, 1) wenn man Chlorcyan in eine ätherische Anilinlösung leitet, 2) durch Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff (S. 72) mit PbO oder Bleiacetat und Alkali (B. **18**, 3220). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verbindet sich mit H_2S wieder zu Phenylsulfoharnstoff.

Diphenylcyanamid $(C_6H_5)_2N.CN$, Schmp. 73°, aus as-Diphenylthioharnstoff (S. 72) mit ammoniakalischer Silberlösung (B. **26**, R. 607).

Carbodiphenylimid $C_6H_5N:C:NC_6H_5$, bildet eine dicke Flüssigkeit, die sich unter gewöhnlichem Druck nicht unverändert destilliren lässt, aber bei

30 mm unzersetzt bei 218° übergeht. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert sich das Carbodiphenylimid zum Theil in eine polymere, bei 161° schmelzende Modification um, die das dreifache Molekulargewicht besitzt (B. **28**, 1004). Carbodiphenylimid entsteht 1) durch Einwirkung von HgO auf eine Lösung von sym. Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) in Benzol, 2) durch Destillation von α-Triphenylguanidin (S. 74). Mit Wasser verbindet es sich zu sym. Diphenylharnstoff, mit H_2S zu sym. Diphenylsulfoharnstoff, mit Anilin zu α-Triphenylguanidin (vgl. auch o-Phenylendiamin (S. 82).

Triphenylmelamin, *Triphenylcyanurtriamid* $C_3N_3(NHC_6H_5)_3$, Schmp. 228°, entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin auf 250—300° (B. **18**, 3218).

Hexaphenylmelamin $C_3N_3[N(C_6H_5)_2]_3$, Schmp. 300°, aus Cyanurchlorid und Diphenylamin.

Triphenylisomelamin $C_3(NC_6H_5)_3(NH)_3$, Schmp. 185°, entsteht durch Polymerisation von Phenylcyanamid (S. 75), ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm schrittweise die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isocyanursäure-triphenylester (S. 75) (B. **18**, 3225).

Ausser dem normalen und dem Isotriphenylmelamin sind noch asymm. Triphenylmelamine bekannt (B. **18**, 228).

Dicarbonsäureanilide.

Die Oxalsäure und ihre Homologen, sowie die ungesättigten Dicarbonsäuren bilden Anilsäuren und Dianilide, entsprechend den Aminsäuren und Diamiden (I, 428). Diejenigen Dicarbonsäuren, welche Anhydride zu bilden vermögen, geben ausserdem Anile oder Phenylimide, entsprechend den Imiden (I, 440).

Die Anilsäuren erhält man 1) durch theilweise Spaltung der Dianilide, 2) durch Vermischen der Aether- oder Chloroformlösungen der Anhydride mit Anilin (B. **20**, 3214), 3) aus den Anilen durch Aufspaltung. Aus den Anilsäuren werden die Anile durch Behandlung mit PCl_5 (B. **21**, 957), oder Acetylchlorid zurückgebildet, die auch beim Erhitzen der Säuren oder Anhydride mit Anilin auftreten. Eine grössere Anzahl dieser Verbindungen sind im ersten Theil im Anschluss an die betreffenden Säuren erwähnt worden.

Phenylaminabkömmlinge der Oxalsäure. Oxanilsäure $C_6H_5NH.CO.CO_2H$, Schmp. 150° (über eine isomere Oxanilsäure, Schmp. 210°, s. A. **270**, 295) entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin (B. **23**, 1820), aus Oxanilid mit alkohol. Kali, aus Citraconanilsäure (I, 455) durch Oxydation mit MnO_4K. (B. **23**, 747). **Methylester**, Schmp. 114°, (A. **254**, 10). **Aethylester**, Schmp. 66°. **Chlorid**, Schmp. 82° (B. **23**, 1823).

Oxanilid $(CONHC_6H_5)_2$, Schmp. 245°. **Tetra-p-tolyloxamid** $[CON[4](C_6H_4[1]CH_3)_2]_2$, Schmp. 127°, aus p-Ditolylharnstoffchlorid. **Oxanildioxim** $[C:(NOH)(NHC_6H_5)]_2$, schmilzt bei 215° unt. Zers., entsteht aus *Dibromglyoximperoxyd* (I, 413). **Halborthooxalsäuredianilidomethylester** $CO_2CH_3.C(NHC_6H_5)_2OCH_3$ und **Phenylimidoxalsäuredimethylester** $CO_2CH_3.C:NC_6H_5(OCH_3)$, Schmp. 111°, entstehen aus Dichloroxalsäureester (B. **28**, 60) und Anilin. **Phenyloxaminsäurediphenylamidin** $C_6H_5NHCO.C\lessgtr^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}$, Schmp. 134°, aus Halborthooxalester (I, 427) und aus *Oxanildichloridsreaethylester* (A. **184**, 268).

o-Nitrooxanilsäure, Schmp. 112⁰. **o-Dinitroxanilid** (A. **209**, 369).

Malonanilsäure $C_6H_5NHCOCH_2CO_2H$ schmilzt bei 132⁰ unter Zersetzung in CO_2 und Acetanilid. Sie entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium aus Natriumacetanilid mit CO_2, beim Erhitzen auf 140⁰ (B. **18**, 1359). Mit PCl_5 bildet sie *Trichlorchinolin* (B. **18**, 2975). **Malonanilid** $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, Schmp. 223⁰ (B. **17**, 135, 235).

Succinanilsäure, **Succinanil** (I, 440).

Fumaranilsäure, **Fumaranilsäurechlorid**, **Fumarsäuredianilid** (I, 449). **Maleïnanilsäure**, **Maleïnanil** (I, 450). **Dichlormaleïnanil**, **Dichlormaleïnanildichlorid**, **Dichlormaleïnanildimethylester**, **Dichlormaleïnimidanil**, **Dichlormaleïndianil** (I, 454). **Citraconanilsäure**, **Citraconanil** (I, 455). **Itaconanilsäure** (I, 456).

Anilidodicarbonsäuren vgl. **Phenylasparaginanilsäure**, **Phenylasparaginanil** (I, 476). **β-Anilidobrenzweinsäure** (I, 478). **Pseudoitaconanilsäure** (I, 479).

Phenylirte Ureïde von Dicarbonsäuren: Phenylparabansäure $CO<\begin{matrix}N(C_6H_5)-CO\\ NH——CO\end{matrix}$, Schmp. 208⁰ und **Diphenylparabansäure**, Schmp. 204⁰, entstehen z. B. aus den entsprechenden Carbamiden mit Aethoxalsäurechlorid (J. pr. Ch. [2] **32**, 20).

Substitutionsproducte des Anilins. Von den Substitutionsproducten der primären Phenylamine beanspruchen nur die Anilinabkömmlinge eine grössere Bedeutung, da an ihnen die Gesetzmässigkeiten der Substitution von aromatischen Amidoverbindungen beobachtet wurden und sie Zwischenglieder bei zahlreichen Constitutionsbestimmungen sind.

Halogenaniline. Bildungsweisen. 1) Das Anilin unterliegt, wie das Phenol, weit leichter der Substitution als das Benzol. Lässt man auf die wässerige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so treten die Halogenatome in [2,4,6]-Stellung.

Geht man vom Acetanilid (S. 68) aus, so erhält man durch Cl und Br zunächst p- und o-Monosubstitutionsproducte, letztere werden sogleich in op-Disubstitutionsproducte umgewandelt. Lässt man dagegen Cl und Br bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure auf Anilin einwirken, so entstehen m-Verbindungen. Durch die Verbindung mit den starken Säuren wird der Charakter der Amidogruppe negativ (B. **22**, 2903). Die meta-substituirten Aniline bilden Tetra- und Pentasubstitutionsproducte (B. **15**, 1328).

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird:

$$2C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HJ.$$

2) Glatt gewinnt man die Monohalogenaniline aus den Monohalogennitroverbindungen, die ihrerseits aus den Nitroamidoverbindungen erhalten werden. Die Uebergänge vermitteln die Diazoverbindungen (S. 89), z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ Br\end{matrix}.$$

Das p-Chloranilin ist eine stärkere Basis als die o- und die m-Verbindung (B. **10**, 974).

	[1,2]-, o-		[1,3]-, m-		[1,4]-, p-		
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	
$FlC_6H_4NH_2$	—	—	—	—	flüssig	188⁰	(A. **243**, 222)
$ClC_6H_4NH_2$	flüssig	207⁰	flüssig	230⁰	70⁰	230⁰	(A. **176**, 27)
$BrC_6H_4NH_2$	31⁰	229⁰	18⁰	251⁰	63⁰	zers.	(B. **8**, 364)
$JC_6H_4NH_2$	56⁰	—	27⁰	—	63⁰	—	(G. **17**, 487)

Von den höheren Halogensubstitutionsproducten des Anilins seien die folgenden erwähnt: Aus Acetanilid entstehen:

α-[1NH$_2$,2,4]-Dichloranilin, Schmp. 63⁰, Sdep. 245⁰ (B. **7**, 1602).
α-[1NH$_2$,2,4]-Dibromanilin, „ 79⁰ (A. **121**, 266).

Aus den entsprechenden Nitroverbindungen wurden erhalten:

β-[1,4,2NH$_2$]-**Dichloranilin**, Schmp. 54⁰, Sdep. 250⁰ (A. **196**, 215).
β-[1,4,2NH$_2$]-**Dibromanilin**, „ 51⁰ (A. **165**, 180).

Aus Anilin entstehen mit Cl und Br:

[1NH$_2$,2,4,6]-**Trichloranilin**, Schmp. 77⁰, Sdep. 262⁰ (J. pr. Ch. [2] **16**, **449**; B. **27**, 3151).
[1NH$_2$,2,4,6]-**Tribromanilin**, „ 119⁰ (B. **16**, 635).

Man kann die 5 Benzolwasserstoffatome des Anilins durch Chlor oder Brom substituiren:

Pentachloranilin, Schmp. 232⁰. **Pentabromanilin**, Schmp. 222⁰.
Eliminirt man mittelst der Diazoverbindungen (S. 89) die Amidogruppe, so erhält man Halogenbenzole.

Nitraniline $NO_2C_6H_4NH_2$ sind isomer mit der Diazobenzolsäure $C_6H_5NHNO_2$ (S. 84). Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. 1) Um Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, nitrirt man Acetanilid (S. 77). Durch die Acetylgruppe wird die Amidogruppe geschützt, es entstehen zunächst p- und o-Nitracetanilid. Nitrirt man aber Anilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, so entsteht neben Para- und Orthonitranilin auch Metanitranilin (B. **10**, **1716**; **17**, 261), und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen (S. 77). Es findet hierbei eine Bindung der Amidgruppe und gleichsam Umwandlung in eine saure Gruppe statt, wodurch Metasubstitution hervorgerufen wird (S. 53).

2) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180⁰ erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenoläther, wie $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$, mit wässerigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate.

3) Durch theilweise Reduction von Polynitroverbindungen (S. 55, 56).

4) Durch Erhitzen von Nitroamidobenzolsulfosäuren mit Salzsäure auf 170⁰ (B. **18**, 294).

5) o- und p-Nitranilin entstehen durch Umlagerung von Diazobenzolsäure (S. 84):

[1,2]-, o-**Nitranilin**, Schmp. 71⁰; Acetv. Schmp. 92⁰.
[1,3]-, m-**Nitranilin**, „ 114⁰; „ „ 142⁰.
[1,4]-, p-**Nitranilin**, „ 147⁰; „ „ 207⁰.

Die Basicität der Nitraniline nimmt schrittweise ab in der Reihenfolge m-, p-, o- (B. **19**, 337). Die Nitroaniline verknüpfen die Diamido- und Dinitrobenzole mit den Nitrohalogen-, Amidohalogen- und Dibrombenzolen:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} \leftarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4{<}^{Br}_{Br}$$

Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von NH_3, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$; noch leichter reagiren Di- und Trinitroaniline.

Mit der Vermehrung der Zahl der Nitrogruppen nehmen die Nitraniline immer mehr den Charakter von Säureamiden an.

Aus den entsprechenden Dinitrophenolen oder Polynitrohalogenbenzolen mit NH_3 wurden erhalten:

α-[$1NH_2$,2,4]-**Dinitranilin**, Schmp. 182⁰.
β-[$1NH_2$,2,6]-**Dinitranilin**, „ 138⁰.

[$1NH_2$,2,4,6]-**Trinitranilin**, *Pikramid* $(NO_2)_3C_6H_2NH_2$, Schmp. 186⁰, entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 52) oder des Pikrinsäureäthers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei 186⁰. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + KOH = C_6H_2(NO_2)_3.OK + NH_3.$$

Nitrodiphenylamine. Während sich Chlor- und Brombenzol nicht mit Anilin umsetzen, erhält man aus o-Bromnitrobenzol und aus Polynitrohalogenbenzolen mit Anilin neben Anilinhalogenhydrat Nitrodiphenylamin. Man kann auch ein Säureradical, z. B. Benzoyl, in die Imidogruppe einführen und dann nitriren. Bei der Nitrirung von Diphenylamin selbst entsteht Hexanitrodiphenylamin.

o-**Nitrodiphenylamin**, Schmp. 75⁰ (B. **22**, 903).
p-**Nitrodiphenylamin**, „ 132⁰ (B. **15**, 826).
p-**Dinitrodiphenylamin**, „ 214⁰ (B. **15**, 826).

[2,4,6]-**Trinitrophenyl-phenylamin**, Smp. 175⁰, aus Pikrylchlorid (B. **3**, 126).

Hexanitrodiphenylamin, Schmp. 238⁰, ist eine Säure. Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz ist ein ziegelrothes Pulver; es fand vor Einführung der Azofarben unter dem Namen A u r a n t i a als Orange-Farbstoff für Wolle und Seide Verwendung.

Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine.

B i l d u n g s w e i s e n: 1) Behandelt man die Nitrosamine von Monomethylanilin oder Diphenylamin (S. 84) mit alkoholischer Salzsäure, so lagern sie sich um in p-Nitrosoverbindungen (B. **19**, 2991). 2) Die tertiären Dialkylaniline liefern mit salpetriger Säure oder ihre Chlorhydrate mit Natriumnitrit p-Nitrosoverbindungen (B a e y e r u. C a r o, B. **7**, 963). 3) Die Nitrosophenole liefern mit Ammoniumacetat und Chlorammonium geschmolzen p-Nitrosoaniline (B. **21**, 729).

V e r h a l t e n. Die p-Nitrosoverbindungen der secundären und der tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine (I, 163). Die Nitrosophenole werden von den meisten Chemikern als die Monoxime der Parachinone aufgefasst. Im Anschluss an diese Formulirung der Nitrosophenole sind

viele geneigt, die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]:O\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N.OH\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N(CH_3)_2\\ [4]:N\end{cases}\!\!>O$$

p-Chinon — p-Chinonmonoxim, p-Nitrosophenol. — p-Nitrosodimethylanilin.

p-Nitrosoanilin $NO[4]C_6H_4[1]NH_2$, Schmp. 173°, stahlblaue Nadeln (B. 21, 729). **p-Nitrosomonomethylanilin** $NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$, Schmp. 118°, bildet blauschillernde Blätter, ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und aus der Lösung mit CO_2 fällbar. Beim Erhitzen mit Natronlauge zerfällt es in Methylamin und Nitrosophenolnatrium. **p-Nitrosomonaethylanilin**, Schmp. 78°.

p-Nitrosodimethylanilin $NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, Schmp. 85°, bildet grosse grüne Blätter. Durch Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium wird es zu p-Nitrodimethylanilin oxydirt, durch Reduction wird es in das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin umgewandelt. Natronlauge spaltet es in Nitrosophenol und Dimethylamin. Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. **p-Nitrosodiaethylanilin**, Schmp. 84°.

p-Nitrosodiphenylamin, Schmp. 143°, bildet grüne Tafeln und wird aus Diphenylnitrosamin mit Salzsäuregas erhalten (B. 20, 1252; 21, R. 227).

C. Diamine.

Bildungsweisen. Die aromatischen Diamine, deren Amidogruppen am Benzolkern stehen, werden 1) durch Reduction a) der Nitroamido-, b) der Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure bereitet. 2) Aus Monaminen, indem man diese in Amidoazokörper (S. 95) umwandelt und letztere durch Reduction spaltet:

$$C_6H_5N{=}N[4]C_6H_4[1]NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + NH_2[4]C_6H_4[1]NH_2.$$

3) Aus Diamidobenzoësäuren unter Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen mit Baryt, eine Reaction, die zur Ermittelung der Constitution der drei Phenylendiamine von besonderer Bedeutung geworden ist (S. 21).

4) Diphenylirte Diamidobenzole $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Dioxybenzole: *Resorcin* und *Hydrochinon* (s. d.) mit Anilin und $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$.

Eigenschaften. Die Diamine sind feste farblose, unzersetzt flüchtige Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Kennzeichnend sind die Färbungen ihrer Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid. Die Amidwasserstoffatome sind in derselben Weise ersetzbar wie bei den Monaminen.

Diamidobenzole oder **Phenylendiamine** $C_6H_4(NH_2)_2$. Die o-Verbindung wird aus o-Nitranilin bereitet. Am leichtesten ist die m-Verbindung aus m-Dinitrobenzol (S. 51) zugänglich. Die p-Verbindung wird durch Spaltung von Amidoazobenzol erhalten (Z. f. Ch. (1866) 136). Ueber die Bedeutung der Beziehungen der drei Phenylendiamine zu den 6 Diamidobenzoësäuren s. S. 21.

[1,2]-, o-Phenylendiamin, Schmp. 102°, Sdep. 252°.
[1,3]-, m-Phenylendiamin, „ 63°, „ 287°.
[1,4]-, p-Phenylendiamin, „ 147°, „ 267°.

o-Phenylendiamin wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt unter Bildung von Diamidophenazinchlorhydrat (B. **27**, 2782). Bei der S. 82 gegebenen Uebersicht über die zahlreichen o-Condensationen, deren die o-Diamine fähig sind, ist das o-Phenylendiamin meist als Beispiel benutzt. **o-Amidophenylurethan**, Schmp. 86°.

m-**Phenylendiamin** geht mit salpetriger Säure in *Triamidoazobenzol* (s. d.) oder *Bismarckbraun* über, es färbt daher eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren in Wasser dienen (B. **14**, 1015). Ueber Einwirkung von $COCl_2$, CS_2 und Oxalester vgl. B. **7**, 1263; **21**, R. 521; **24**, 2113.

p-**Phenylendiamin** oxydirt sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatrothen Krystallen des bei 230—231° unter Zersetzung schmelzenden **Tetraamidodiphenyl-p-azophenylen** $C_6H_4\begin{cases}[1]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\\ [4]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\end{cases}$ (B. **27**, 480). Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es in *Chinon* (s. d.), durch Chlorkalk in *Chinondichlorimid* (s. d.) verwandelt. **p-Amidodimethylanilin** $NH_2[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, Schmp. 41°, Sdep. 257°, wird durch Reduction von p-Nitroso- oder p-Nitrodimethylanilin (S. 80) und durch Spaltung von *Helianthin* (S. 125) oder p-Dimethylamidoazobenzol (B. **16**, 2235) gewonnen. In saurer Lösung gibt es mit H_2S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung: *Methylenblau* (s. d.), und dient daher als empfindlichstes Reagenz auf Schwefelwasserstoff. **Formyl-p-amidodimethylanilin** s. B. **27**, 602.

Diamidotoluole, Toluylendiamine. Die 6 der Theorie nach denkbaren Isomeren sind bekannt:

1. [1CH₃,2,3]-Toluylendiamin, Schmp. 61°, Sdep. 255° (A. **228**, 243).
2. [1CH₃,3,4]-Toluylendiamin, „ 88°, „ 265°
3. [1CH₃,2,4]-Toluylendiamin, „ 99°, „ 280° (vgl. Toluylenroth).
4. [1CH₃,2,6]-Toluylendiamin, „ 103° . . . . (B. **17**, 1959).
5. [1CH₃,3,5]-Toluylendiamin. flüssig, Sdep. 284° (A. **217**, 200).
6. [1CH₃,2,5]-Toluylendiamin, Schmp. 64°, „ 273°.

[1,3,4]-**Toluylendiamin** ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin, es wird aus p-Acettoluidin bereitet:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]NH.COCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NHCOCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases}.$$

[1,2,4]-**Toluylendiamin** dient als Ausgangskörper zur Bereitung von *Toluylenroth* (s. d.).

Xylylendiamine: [1,3,2,4]-**Diamido-m-xylol**, Schmp. 64° (B. **17**, 2426). [1,3,4,6]-**Diamido-m-xylol**, Schmp. 104°. [1,2,3,5]-, o-**Diamido-m-xylol**, Schmp. 77°.

[1,2,3,5,6]-, o-**Diamidopseudocumol**, Schmp. 90°. [1,4,3,5,6]-, p-**Diamidopseudocumol**, Schmp. 78° (B. **24**, 1647). **Diamidomesitylen**, Schmp. 90° (A. **141**, 134; **179**, 176) u. a. m.

Di- und tetraalkylirte Phenylendiamine s. S. 102.

Phenylirte Phenylendiamine oder o- und p-Amidodiphenylaminderivate entstehen durch die sog. o- oder p-Semidinumlagerung geeigneter Hydrazobenzole (S. 103).

Die Condensationen der o-Diamine.

Die o-Diamine besitzen in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, Condensationsproducte zu bilden, und zwar meist aus fünf oder sechs Atomen

bestehende Ringsysteme, die im Zusammenhang erst bei den ***heterocyclischen*** Kohlenstoffverbindungen abgehandelt werden. Den m- und p-Diaminen geht diese Fähigkeit ab. Die Condensation erfolgt, indem Wasserstoffatome beider Amidogruppen eines o-Diamins durch mehrwerthige Atomgruppen ersetzt werden; manchmal treten dabei die in o-Stellung befindlichen Stickstoffatome untereinander in Bindung.

1) Durch Einwirkung von SO_2 und SeO_2 entstehen *Piazthiole* (s. d.) und *Piazselenole* (s. d.).

2) Durch salpetrige Säure werden *Azimide* (s. d.) erhalten.

3) Mit Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden, sowie mit Aldehyden liefern die o-Diamine *cyclische Amidine*: *Anhydrobasen* oder *Aldehydine* (Ladenburg), Substanzen, die mit den *Glyoxalinen* (I, 316) oder *Imidazolen* nahe verwandt sind und später im Anschluss an diese abgehandelt werden. Derartige Condensationen treten auch ein bei der Reduction acidylirter o-Nitroamidoverbindungen (Hobrecker).

4) Durch $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder CS_2 bilden sich *cyclische Harnstoff-* und *Thioharnstoffderivate*, ebenso durch Condensation mit Harnstoff und Thioharnstoff sowie mit Rhodanammonium (S. 83).

5) Durch Carbodiimide (S. 76) und Phenylsenföle (S. 75) entstehen *cyclische Guanidinderivate*.

6) Sehr bemerkenswerth ist ferner die Umsetzung von o-Diaminen mit Glyoxal und anderen α-Dicarbonylverbindungen, auch mit Traubenzucker, unter Wasseraustritt zu sog. *Chinoxalinen* (Hinsberg).

Verwandte sechsgliedrige Ringe bilden sich 7) durch Condensation von o-Diaminen mit Cyan. 8) Durch Condensation mit o-Dioxybenzol. 9) Durch Oxydation von o-Phenylendiamin entsteht as-*Diamidophenazin*.

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]NH_2\end{cases}$ o-Phenylendiamin

1) $\xrightarrow{SO_2} C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ [2]N\end{cases}\!\!>S$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ [2]N\end{cases}\!\!\geqslant S$ Piazthiol

2) $\xrightarrow{NO_2H} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]H\end{cases}\!\!>N$ Azimidobenzol

3) $\xrightarrow{HCO_2H} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}\!\!\geqslant CH$ Benzimidazol, o-Phenylenformamidin

4) $\xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]NH\end{cases}\!\!>CO$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}\!\!\geqslant COH$ Benzimidazolon, o-Phenylenharnstoff

6) $\xrightarrow{CHO.CHO} C_6H_4\begin{cases}[1]N=CH\\ [2]N=CH\end{cases}$ Chinoxalin

9) $\xrightarrow{O} C_6H_4\begin{cases}[1]N[1']\\ [2]N[2']\end{cases}C_6H_2(NH_2)_2$ as-Diamidophenazin.

Aehnliche Condensationsreactionen, wie die o-Diamine, zeigen die o-*Amidophenole* und die o-*Amidothiophenole*.

Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine.

1) Die Paradiamine vermögen verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch geeignete Oxydation eines Gemenges der Paradiamine mit primären Monaminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sich *Indamin-* und *Indophenol*-farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine* (s. d.). Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S bilden alle Paradiamine, welche eine freie NH_2-Gruppe enthalten, S-haltige Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe (Lauth'sche Farbstoffe). Durch Oxydation mit MnO_2 und SO_4H_2 gehen die p-Diamine in Chinone über, die am Geruch kenntlich sind. Mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 431) färben sich die Diamine s. oben o-Phenylendiamin.

2) o-Diamine bilden mit salpetriger Säure *Azimido*verbindungen (s. o.), die m-Diamine braune Amidoazofarbstoffe (s. *Phenylenbraun* S. 102: Reaction auf salpetrige Säure B. **11**, 624, 627), bei Ueberschuss von salpetriger Säure entstehen in saurer Lösung Bis-diazoverbindungen; die p-Diamine bilden ebenfalls Bis-diazoverbindungen.

3) Mit Rhodanammonium erwärmt, liefern die Chlorhydrate der Diamine Dirhodanate $C_6H_4(NH_2HSCN)_2$. Die Rhodanate der o-Diamine geben auf 120° erhitzt cyclische Sulfoharnstoffe, wie $C_6H_4(NH)_2CS$, die durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht entschwefelt werden. Dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann, B. **18**, R. 326).

4) Mit Senfölen liefern die Diamine Di-sulfoharnstoffe. Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die o-Abkömmlinge in einen cyclischen Phenylensulfoharnstoff und Dialkylsulfoharnstoff, wobei die geschmolzene Masse bald wieder erstarrt. Die m-Abkömmlinge schmelzen unzersetzt, die p-Abkömmlinge zersetzen sich völlig (B. **18**, R. 327; **19**, 808).

5) Die o-Diamine zeigen noch eine Reihe anderer Condensationsreactionen, die oben zusammengestellt sind und, da die m- und p-Diamine sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten, ebenfalls zur Unterscheidung der ersteren von den letzteren dienen können. Zum Nachweis der o-Diamine benutzt man das Verhalten gegen *Phenanthrenchinon* (s. d.); noch empfindlicher ist das Verhalten gegen *Krokonsäure* (B. **19**, 2727). Beide Reactionen beruhen auf der Bildung von Chinoxalinderivaten.

Triamine. Die drei theoretisch möglichen Triamidobenzole sind bekannt, allerdings das symmetrische nur in Form von Salzen. [1,2,3]-**Triamidobenzol**, Schmp. 103°, Sdep. 330° (A. **163**, 23), aus Triamidobenzoësäure, dem Reductionsproduct der *Chrysanissäure*. [1,2,4]-**Triamidobenzol**, Schmp. 132°, Sdep. 340°, aus *Chrysoïdin* (B. **10**, 659; **15**, 2196) oder Diamidoazobenzol (S. 101) und aus entsprechenden Nitroamidoverbindungen (B. **19**, 1253). Durch Oxydation an der Luft geht es in einen *Eurhodin*-farbstoff über (B. **22**, 856). [1CH_3,2,3,4]-**Triamidotoluol** (B. **14**, 2657).

Tetramine. v-, [1,2,3,4]-**Tetramidobenzol**, aus *Dichinoyltetroxim* durch Reduction (B. **22**, 1649). s-, [1,2,4,5]-**Tetramidobenzol**, aus Dinitro-m-phenylendiamin, zeigt die Reactionen der o- und der p-Diamine (B. **22**, 440).

Pentamine. Pentamidobenzol, aus Trinitro-m-phenylendiamin. **Pentamidotoluol** $CH_3C_6(NH_2)_5$, aus Trinitro-s-toluylendiamin (B. **26**, 2304).

Mit der Zahl der Amidogruppen wächst die Unbeständigkeit der Polyamine.

6. Phenyl-nitrosamine.

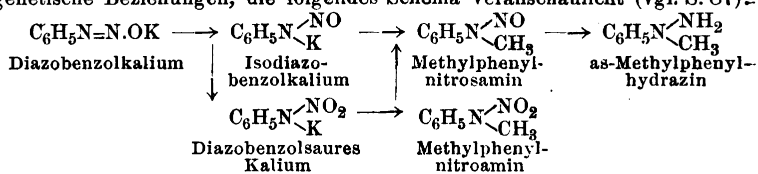
Nitrosoverbindungen werden auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine (I, 169) aus den Chlorhydraten sec. aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaction, die zur Unterscheidung und Trennung der secundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann, da die Nitrosamine aus der sauren Lösung eines Basengemenges als Oele ausgefällt werden. In alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (S. 80):

$$C_6H_5N\langle^{CH_3}_{NO} \longrightarrow NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$$

Methylphenylnitrosamin p-Nitrosomonomethylanilin.

Durch Reduction bilden sie Hydrazine oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen secundären Basen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig (B. **10**, 329; **22**, 1006; A. **190**, 151) und zersetzen sich bei der Destillation.

Nicht nur mit den secundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engen genetischen Beziehungen. Diazobenzolkalium (S. 87) lässt sich in Isodiazobenzol- oder Phenylnitrosaminkalium umlagern, das mit JCH_3 in Phenylmethylnitrosamin übergeht, dessen Reductionsproduct as-Phenylmethylhydrazin ist. Isodiazobenzolkalium lässt sich zu diazobenzolsaurem Kalium oder Phenylnitraminkalium oxydiren. Letzteres liefert mit JCH_3 den α-Diazobenzolsäuremethyläther, das Phenylmethylnitramin, das zu Phenylmethylnitrosamin und as-Phenylmethylhydrazin reducirt werden kann, genetische Beziehungen, die folgendes Schema veranschaulicht (vgl. S. 87):



Phenylmethylnitrosamin $C_6H_5N(CH_3)NO$, Schmp. 12—15⁰, s. auch Diazobenzol (S. 87), ferner B. **27**, 365 Anm. Durch schmelzendes Kali wird die Methylgruppe durch Kalium ersetzt, es entsteht Isodiazobenzolkalium (S. 88). **Phenylaethylnitrosamin** $C_6H_5N(C_2H_5)NO$, gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel (B. **7**, 218). **Diphenylnitrosamin** $(C_6H_5)_2NNO$, Schmp. 66^0, blassgelbe Tafeln. Es löst sich in der conc. SO_4H_2 mit dunkelblauer Farbe.

Nitrosoanilide: Nitrosoformanilid $C_6H_5N(NO)CHO$, Schmp. 39^0, aus Formanilid in Eisessig mit salpetriger Säure. **Nitrosoacetanilid**, Schmp. 40^0 (B. **9**, 463; **10**, 959). Ueber die Auffassung des freien Diazobenzols als *Nitrosamin des Anilins* $C_6H_5.NHNO$ s. S. 87.

7. Phenylnitramine.

Diazobenzolsäure, *Nitranilid* $C_6H_5NH.NO_2$ oder $C_6H_5N{:}N.OOH$, Schmp. 46^0, farblose Krystalle, entsteht: 1) durch Oxydation von Diazo- und Isodiazobenzolkalium mit Ferridcyankalium (B. **27**, 2602) oder Kaliumpermanganat (B. **28**, R. 82); 2) durch Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd (B. **27**, 584); 3) durch Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit Alkalien (B. **28**, R. 31) neben Nitrosobenzol (B. **27**, 1273); 4) aus Nitrylchlorid und Anilin (B. **27**, 668); 5) aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, ähnlich wie Acetanilid aus Anilinacetat. Nach den Bildungsweisen 2) und 5) wurde eine Reihe anderer Diazobenzolsäuren bereitet.

Eigenschaften und Verhalten. Im Licht, beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren lagert sich die Diazobenzolsäure um in ein Gemenge von o- und p-Nitranilin (S. 78), mit denen sie isomer ist. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Isodiazobenzolnatrium und dieses leicht in Phenylhydrazin (B. **27**, 1181) über, mit Zink und Essigsäure liefert sie Diazobenzol. Sie bildet Salze. Kaliumsalz $C_6H_5N_2O_2K$

und **Natriumsalz**, glänzend weisse Blättchen. Mit JCH_3 ergiebt das Natriumsalz den α-Methylester, das **Phenylmethylnitramin** $C_6H_5N\langle^{CH_3}_{NO_2}$, Schmp. 39°, der sich mit Schwefelsäure in o- und p-Nitromethylanilin umlagert, mit Kalilauge erhitzt Methylanilin liefert und sich zu as-Methylphenylhydrazin, Monomethylanilin und Methylphenylnitrosamin reduciren lässt. Mit Jodmethyl ergiebt das **Silbersalz** den **β-Diazobenzolsäuremethylester** $C_6H_5N{:}NOOCH_3$, gelbbraunes, heliotropartig riechendes Oel (B. 27, 359).

Homologe Diazobenzolsäuren. **o-Diazotoluolsäure**, farbloses Oel. **p-Diazotoluolsäure**, Schmp. 52°. **Diazopseudocumolsäure**, Schmp. 87°. o-, m-, **p-Nitrodiazobenzolsäure** schmelzen bei 65°, 86°, 111° (B. 28, 399).

8. Diazoverbindungen.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und als Zwischenkörper bei der Bildung der wichtigen sog. Azofarben für Wissenschaft und Farbstofftechnik von gleich hervorragender Bedeutung.

Bei den primären aliphatischen Aminen wurde das Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure betont, welches gestattet, die Amidogruppe gegen Hydroxyle auszutauschen, eine Wechselwirkung, die der Zersetzung des Ammoniaks selbst mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser entspricht:

$$NH_3 + NOOH = H_2O + N_2 + H_2O$$
$$C_2H_5NH_2 + NOOH = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

Unter den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Aldehydosäuren trat uns in dem Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Glycocollester eine Verbindung entgegen, bei welcher die Gruppe $-N{=}N-$ mit einem Kohlenstoff sich vereinigt hatte, der *Diazoessigester*, entstanden nach der Gleichung (I, 360):

$$CO_2C_2H_5.CH_2NH_2 + NOOH = CO_2C_2H_5.CH(N_2) + 2H_2O.$$

Verwandt mit dieser letzteren Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf aliphatische Amidosäureester, aber weit früher beobachtet, ist die gemässigte Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze aromatischer primärer Amine. Lässt man salpetrige Säure auf die wässerige Lösung der Salze primärer aromatischer Amine ohne Abkühlung einwirken, so erfolgt, wie bei den aliphatischen Aminen, ein Ersatz der Amidogruppe gegen Hydroxyl:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = C_6H_5OH + N_2 + H_2O + HCl.$$

Kühlt man dagegen, so werden drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt, es entsteht z. B.:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5N{=}N{-}Cl} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_2HONO_2 + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5N{=}N{-}ONO_2} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_2HOSO_3H + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolsulfat.}}{C_6H_5N{=}N{-}O{-}SO_3H} + 2H_2O$$

Diese aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich dadurch von den aliphatischen, dass die zweiwerthige Gruppe $-N{=}N-$ nicht mit beiden, sondern nur mit einer Affinität an einem Kohlenstoffatom hängt, die zweite Affinität ist mit einem anderen einwerthigen Radical gesättigt. Durch Kochen mit Wasser gehen die Verbindungen beider Klassen in Oxyverbindungen über:

$$CO_2C_2H_5.CHN_2 + H_2O = CO_2C_2H_5.CH_2OH + N_2$$
$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2.$$

Bildungsweise der Diazobenzole. 1a) Man leitet gasförmige salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure, in einen Brei des zu diazotirenden Salzes mit Wasser. Dabei wird durch Eis gekühlt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gefällt. 1b) Man versetzt die gekühlte Lösung des zu diazotirenden Salzes mit soviel Säure, als nöthig ist (B. **8**, 1073; **25**, 1974 Anm.), um aus Kalium- oder Natriumnitrit, dessen Lösung man unter guter Kühlung zugiebt, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen:

$$C_6H_5NH_2.HCl + HCl + NO_2K = C_6H_5N_2Cl + 2H_2O + KCl.$$

2) Da die Diazobenzolsalze in Wasser weit leichter als in Alkohol löslich sind, so führt man, um die festen Diazosalze zu bereiten, die Diazotirung zweckmässig mit Alkylnitriten (I, **143**) in alkoholischer Lösung aus (15 Th. Anilin, 150 Th. abs. Alkohol, 20 Th. SO_4H_2, 20 Th. Amylnitrit; B. **23**, 2994).

3) Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das Nitrat eines Amins (B. **16**, 3080):

$$C_6H_5NH_2.NO_3H + Zn + 3HCl = C_6H_5N_2Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

4) Aus Nitrosoacetanilid durch Verseifung mit Alkalilauge (B. **27**, 915).

5) Aus Phenylhydrazinen mit HgO (S. 106).

6) Aus Thionylphenylhydrazon mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden. Thionylphenylhydrazon reagirt dabei in der Form von Diazobenzolsulfoxyl $C_6H_5N{=}NS(OH)$ (S. 88) (A. **270**, 116):

$$C_6H_5N{=}NSOH + CH_3COCl = C_6H_5N{=}NCl + S + CH_3CO_2H.$$

Eigenschaften. Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig (B. **24**, 324) und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Sie sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Geschichte und Constitution. Die Diazoverbindungen sind Ende der 50er Jahre von Peter Griess entdeckt worden (A. **137**, 39). Griess

fasste die Salze der Diazoverbindungen auf als Additionen von $C_6H_4N_2$ und den Säuren, z. B. HCl. Kekulé bewies, dass die Azogruppe nur ein Wasserstoff des Benzols ersetzt und andrerseits das Radical der Säure festhält, z. B. C_6H_5-N=N.Cl (Z. f. Ch. N. F. (1866) **2**, 308; Chemie der Benzolderivate **1**, 223). Dem gegenüber sahen Blomstrand, A. Strecker und E. Erlenmeyer sen. in den Diazosalzen Ammoniumsalze, z. B. $C_6H_5N(Cl) \equiv N$.

Als Beweis für die Thatsache, dass die Azogruppe N_2 ein Benzolwasserstoffatom ersetzt, wird die Existenz von Körpern, wie Tetrabrombenzolsulfanilsäurediazid $C_6Br_4\langle{}^{N_2}_{SO_3}\rangle$ (B. **10**, 1537) angeführt. Zu Gunsten der Kekulé'schen Formulirung sprechen die Beziehungen der *Diazobenzolsalze* zu den *Hydrazinen* (E. Fischer, A. **190**, 100) und den *gemischten Azoverbindungen*.

Von Neuem ist die Frage nach der Constitution der Diazoverbindungen aufgeworfen worden durch die Entdeckung von Schraube und Schmidt, dass sich das *Diazobenzolkalium* in ein isomeres *Isodiazobenzolkalium* umwandeln lässt (B. **27**, 514). Da aus dem Isodiazobenzolkalium das diazobenzolsaure Kalium und aus beiden Kaliumsalzen Phenylmethylnitrosamin und Phenylmethylnitroamin entstehen, so kam man zu folgenden Formeln für diese Verbindungen:

Isodiazobenzolkalium $C_6H_5NK.NO \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO$ Penylmethylnitrosamin
Diazobenzols. Kalium $C_6H_5NK.NO_2 \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO_2$ Phenylmethylnitroamin.

Neuerdings sieht Bamberger das Diazobenzol als $C_6H_5N(OH) \equiv N$ (J. pr. Ch. [2] **51**, 585) und das Isodiazobenzol als $C_6H_5N=N.OH$ an. Der letzteren Formel giebt er vor der Nitrosaminformel den Vorzug, weil die Isodiazohydrate aus Nitrosoalphylen und Hydroxylamin entstehen (B. **28**, 1218). Ueber die stereochemische Formulirung von Diazo- und Isodiazoverbindungen vgl. B. **28**, 741.

Diazobenzol $C_6H_5N=N.OH$ oder $C_6H_5NH.NO$ oder $C_6H_5N(OH) \equiv N$ wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zersetzt (A. **137**, 58; B. **23**, 3033).

Diazobenzolkalium $C_6H_5N=N.OK$ entsteht durch Eintragen einer gesättigten wässerigen Lösung eines Diazosalzes, z. B. Diazobenzolchlorid in viel überschüssige 80procentige Kalilauge. Weiche perlmutterglänzende Blättchen, die sich quantitativ in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen.

Durch Fällen einer Lösung von Diazobenzolkalium mit Metallsalzlösungen sind schwere Metallsalze des Diazobenzols als Niederschläge erhalten worden (B. **23**, 3035). $NO_2[4]C_6H_4[1]NNa.NO$ liefert mit JCH_3 $NO_2[4]C_6H_4[1]N\langle{}^{CH_3}_{NO}$, mit Silbernitrat $NO_2[4]C_6H_4[1]N=N-OAg$, aus dem JCH_3 zu $NO_2[4]C_6H_4[1]N=N-OCH_3$ führt (B. **27**, 672, 2930, 2968).

Durch Oxydation von Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium entsteht wenig *Nitrosobenzol* (S. 54), *Nitrobenzol* (S. 50), Azobenzol (S. 99), Diphenyl (s. d.) und *Diazobenzolsäure* (S. 84), letztere als Hauptproduct (B. **27**, 363), ebenso wirkt MnO_4K.

Isodiazobenzolkalium $C_6H_5N=NOK$ oder $C_6H_5NK.NO$ entsteht aus Diazobenzolkalium beim kurzen Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 130—135° (B. **27**, 514) und durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenylmethylnitrosamin (S. 84) (B. **27**, 514, 672, 680).

Diazobenzolmethylaether $C_6H_5N=NOCH_3$, entsteht aus normalem oder Isodiazobenzolsilber mit Jodmethyl. Er ist ein gelbes, rasch dunkelndes,

erheblich flüchtiges Oel, das eigenartig, durchdringend betäubend riecht und sich bald nach der Darstellung freiwillig zersetzt. Mit siedender verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Stickstoff, Methylalkohol und Phenol (B. 28, 227). o- und p-**Nitrodiazobenzolmethylaether** $NO_2C_6H_4N{:}N.OCH_3$ (B. 28, 236).

Diazobenzolchlorid $C_6H_5N_2Cl$, farblose Nadeln (B. 28, 2996). **Platinchloriddoppelsalz** $[C_6H_5N_2Cl]_2PtCl_4$, gelbe Prismen. **Diazobenzolzinnchlorid** $[C_6H_5N_2Cl]_2SnCl_4$, weisse Blättchen. **Diazobenzolgoldchlorid** $C_6H_5N_2Cl.AuCl_3$ (A. 137, 52).

Diazobenzolbromid $C_6H_5.N_2Br$ scheidet sich in weissen Blättchen aus wenn man zu der ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid $C_6H_5.N_2Br_3$ wird aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht Diazobenzolimid (S. 96). Durch Zersetzung mit Alkalien bildet sich neben Nitrosobenzol das diazobenzolsaure Kalium (S. 84). Durch Kochen mit Alkohol geht es in Brombenzol über (S. 90).

Diazobenzolnitrat $C_6H_5.N_2O.NO_2$, lange farblose Nadeln, die durch gelindes Erhitzen, Stoss oder Druck heftiger explodiren als Knallquecksilber (I, 142) oder Jodstickstoff (Anorgan. Ch. 8. Aufl. S. 148).

Diazobenzolsulfat $C_6H_5N_2O.SO_3H$, farblose, prismatische Nadeln, die bei 100^0 explodiren. Es wird entweder aus Anilinsulfat durch Diazotiren oder aus Diazobenzolnitrat durch Schwefelsäure bereitet (Am. 9, 391).

Diazobenzolsulfoxyl $C_6H_5N{=}NS(OH)$ (?) vgl. *Thionylphenylhydrazon* S. 86 und S. 110.

Diazobenzolsulfosäure, *Benzol-azo-sulfonsäure* $C_6H_5N_2SO_3H$. Das Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfit Diazobenzolnitrat einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Unter anderen Bedinguugen entsteht ein leicht zersetzliches orangefarbiges Salz, dessen Zusammensetzung nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist (B. 27, 1715, 1726, 2930). Durch Monokaliumsulfit wird Diazobenzolnitrat zu phenylhydrazinsulfosaurem Kalium $C_6H_5NHNHSO_3K$ reducirt (S. 110). Umgekehrt entsteht aus phenylhydrazinsulfosaurem Ammonium das benzolazosulfonsaure Ammonium durch Oxydation mit HgO (B. 27, 1245).

Die substituirten Aniline reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin. Das freie Diazochlor- und Diazobrombenzol sind krystallinische Körper, aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt. Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, das sich in seiner Bildung und seinen Eigenschaften den Säureamiden nähert, vermögen keine Diazoverbindungen zu bilden.

Wie das Anilin können auch seine Homologen, bei welchen die Amidogruppe mit dem Benzolkern verbunden ist, wie die Toluidine, Xylidine u. a. m. (S. 60), Diazoverbindungen bilden. Aus m- und p-Phenylendiaminen können m- und p-Bisdiazobenzole erhalten werden (S. 83).

Die wichtigsten Zersetzungen der Diazobenzolsalze.

Die Zersetzungen der Diazosalze, bei denen unter Entwicklung von Stickstoff die Atome anderer Metalloïde oder Atomgruppen an die Stelle treten, die vorher von Stickstoff besetzt war, sind von der grössten Bedeutung für die genetischen Beziehungen ungemein vieler verschiedenartiger Di- und Polysubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen (vgl. S. 20, 79).

1) Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: a) Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird (A. **137**, 69; **217**, 189; B. **9**, 899):

$$C_6H_5.N_2OSO_3H + CH_3CH_2OH = C_6H_6 + N_2 + SO_4H_2 + CH_3CHO.$$

Zuweilen wird beim Kochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Alkyloxyle ($O.C_2H_5$) ersetzt, unter Bildung von Phenoläthern (B. **17**, 1917; **18**, 65; **26**. R. 547). Beim Zersetzen der trockenen Diazosalze mit Alkohol entstehen hauptsächlich Phenoläther (B. **21**, R. 99; **22**, R. 657).

b) Durch Ueberführung in die Hydrazinverbindung und Kochen mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid (s. Phenylhydrazin). Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen beruht wahrscheinlich auch die Reaction beim Kochen der Diazochloride mit Zinnchlorürlösung (B. **22**, R. 741):

$$C_6H_4(C_4H_9).N_2Cl + SnCl_2 + H_2O = C_6H_5(C_4H_9) + N_2 + SnOCl_2 + HCl.$$

c) Lösen der Diazoverbindung in Aetznatron und Versetzen mit Zinnoxydulnatron (B. **22**, 587). Als Nebenproduct entstehen häufig auch Diphenylverbindungen (S. 91).

d) Man kocht Diazide von Sulfosäuren mit Kupferpulver und Ameisensäure (B. **23**, 1632).

2) Ersatz der Diazogruppe durch Halogene: a) Man behandelt die Diazobenzolsalze mit Halogenwasserstoffsäuren. Am leichtesten wirkt von den vier Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure:

$$C_6H_5N{=}N{-}OSO_3H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

Die Halogenwasserstoffsäuren verwendet man oft in Eisessiglösung. Man kann auch so verfahren, dass man die Brom- oder Jodhydrate der Basen mit Salpetersäure behandelt.

b) Man lässt concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Diazoamidoverbindungen (S. 92) einwirken, eine Reaction, die besonders für die Darstellung von Fluor- und Chlorverbindungen empfohlen wird (B. **21**, R. 97):

$$C_6H_5.N{=}N{-}NH.C_6H_5 + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + FlH.NH_2.C_6H_5.$$

c) Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Platinchlorid- oder Platinbromiddoppelverbindungen der Diazochloride oder Diazobromide für sich oder besser mit Soda oder Chlornatrium gemischt:

$$(C_6H_5N{=}NCl)_2PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + 2N_2 + Pt + 2Cl_2.$$

d) Nur zur Darstellung von Bromverbindungen eignen sich die sog. Diazobenzolperbromide, die durch Kochen mit Alkohol in die Bromide übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:

$$C_6H_5NBr.NBr_2 + CH_3CH_2OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + CH_3CHO.$$

Die sämmtlichen unter a), b), c) und d) geschilderten Reactionen wurden bereits von P. Griess beobachtet, an sie schliesst sich eine von Sandmeyer entdeckte Reaction (B. **17**, 2650; **23**, 1880), die einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig war. Dieselbe beruht auf durch Kupferoxydulsalzen bewirkten Zersetzungen der Diazosalze:

e) Versetzt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Kupferchlorür, so entsteht zunächst eine additionelle Verbindung $C_6H_5N(CuCl)N(CuCl)Cl$, die sich beim Erwärmen umsetzt in C_6H_5Cl (B. **19**, 810; **23**, 1628; A. **272**, 141):

$$C_6H_5N_2Cl(Cu_2Cl_2) = C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auf die entsprechenden Diazobenzolsalze Kupferbromür und Kupferjodür.

Eine Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, die Diazoverbindung bei Gegenwart von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit Kupferpulver zu behandeln (B. **23**, 1218; **25**, 1091 Anm.).

3) Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. a) Kocht man die Salze der Diazoverbindungen, am besten die Sulfate, mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wie oben S. 86 schon erwähnt wurde:

$$C_6H_5N_2Br + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HBr$$
$$C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + NO_3H$$
$$C_6H_5H_2SO_4H + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + SO_4H_2.$$

Bei der Zersetzung der Diazonitrate entstehen als Nebenproducte Nitrophenole. S. 89 wurde erwähnt, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Diazosalze neben den Kohlenwasserstoffen Alkylphenoläther (B. **17**, 1918) entstehen, ähnlich wirken Phenol (B. **23**, 3705), Eisessig (B. **21**, R. 889) und Essigsäureanhydrid (A. **235**, 234).

4) Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfhydratgruppe. Erwärmt man das Diazid der Sulfanilsäure (S. 124), ein cyclisches Diazosalz, mit alkoholischem Kaliumsulfid (B. **20**, 350), so entsteht das Kaliumsalz der p-Thiophenolsulfosäure:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]N_2 \searrow \\ [4]SO_3 \swarrow\end{cases} + SK_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]SK \\ [4]SO_3K\end{cases} + N_2.$$

Mercaptan vereinigt sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einer Verbindung, die sich beim Erwärmen zersetzt in Thiophenolaethyläther-p-sulfosäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N_2 \searrow \\ \searrow SO_3 \swarrow\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N_2SC_2H_5 \\ \searrow SO_3H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\nearrow SC_2H_5 \\ \searrow SO_3H\end{matrix}$$

Mit xanthogensauren Salzen (I, 385) entstehen aromatische Xanthogensäureester, wie $C_6H_5S.CSOC_2H_5$, welche beim Verseifen Thiophenole liefern (J. pr. Ch. [2] **41**, 184).

5) Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe. Man fügt die Diazobenzolnitritlösung zu frisch gefälltem Kupferoxydul (B. **20**, 1495; **23**, 1630).

6) Ersatz der Diazogruppe durch die Cyangruppe. Diese Reaction verknüpft die Nitroamidobenzole mit den Nitrobenzoësäuren und diese mit den Phtalsäuren durch glatte Uebergänge, eine Thatsache, deren Bedeutung in anderem Zusammenhang bereits S. 20 hervorgehoben wurde. Man fügt zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfervitriollösung eine Diazobenzolchlorid-Lösung (B. **20**, 1495; **23**, 1630):

$$C_6H_5N_2CN = C_6H_5CN + N_2.$$

7) In gleicher Weise findet bei der Einwirkung von Rhodankalium und Kupferrhodanür auf Diazosalze der Ersatz der Diazogruppe durch die Rhodangruppe statt (B. **23**, 770).

8) Versetzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit cyansaurem Kalium und darauf mit Kupferpulver (B. **25**, 1086), so entsteht Phenylisocyanat oder *Carbanil* (S. 74).

9) Bildung von Diphenylverbindungen aus Diazoverbindungen. Diphenylverbindungen entstehen häufig als Nebenproducte bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür (B. **18**, 965), Alkohol und Kupferpulver (B. **23**, 1226), Alkohol allein oder Natriumaethylat (B. **28**, R. 389), aber auch bei der Einwirkung von Wasser, von Phenol (B. **23**, 3705), sowie von Ferridcyankalium (B. **26**, 471). In aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin wird durch Diazobenzolchlorid die Phenylgruppe eingeführt, besonders leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **26**, 1994):

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Auch Isodiazohydrate verbinden sich mit Benzol zu Diphenylabkömmlingen (B. **28**, 404):

$$\text{iso-}NO_2C_6H_4(N_2OH) + C_6H_6 = N_2 + H_2O + NO_2[4]C_6H_4[1]C_6H_5.$$

Andere Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen keine Abspaltung von Stickstoff stattfindet. 1) Durch Reduction gehen die Diazosalze in Phenylhydrazine über (S. 104).

2) Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden die Diazoverbindungen in Nitrosobenzol (S. 54) und Phenylnitroamin oder Diazobenzolsäure (S. 84) umgewandelt.

3) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Ammoniak, Alkylamine, Anilin und verwandte Basen, wobei Diazoimido- (S. 96), Diazoamido- (S. 92) und sog. gemischte Azoverbindungen (S. 99) entstehen. Erst bei den genannten Körperklassen werden diese wichtigen Reactionen eingehend erörtert.

4) Durch Einwirkung von Diazobenzol in alkalischer Lösung auf Körper, welche die Gruppe $CH_2.CO$ enthalten, entstehen Hydrazone (S. 109), eine Reaction, welche als Grund für die Nitrosaminformel C_6H_5NHNO des freien Diazobenzols angeführt wird. Die primär

gebildeten Hydrazone setzen sich mit weiteren Diazobenzolsalzmengen um in die sog. *Formazyl*verbindungen, die zu der Klasse der Amidine gehören (I, 229, 432; II, 116) (B. 27, 147, 320, 1679).

9. Diazoamido-, 10. Disdiazoamido-verbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen leiten sich von dem unbekannten Stickstoffwasserstoff $NH{=}N{-}NH_2$ ab, in dem der Wasserstoff der Imidogruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl, Tolyl u. a. m., der Wasserstoff der Amidogruppe durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt ist: gemischte und rein aromatische Diazoamidoverbindungen. Die Disdiazoamidoverbindungen sind Abkömmlinge des ebenfalls unbekannten Stickstoffwasserstoffs $NH{=}N{-}NH{-}N{=}NH$.

Bildungsweisen der Diazoamidoverbindungen. Sie entstehen durch Umsetzung von primären und secundären Aminen mit Diazosalzen: 1a) Primäre aromatische Amine liefern je nach den Versuchsbedingungen Diazoamido- oder Disdiazoamidokörper. Diazoamidoverbindungen entstehen bei Einwirkung aequimolekularer Mengen Diazosalz und primärem Amin:

$$C_6H_5N{=}N.Cl + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 + HCl.$$

Diazoamidoverbindungen entstehen daher auch, wenn Alkalinitrit bei Abwesenheit von Mineralsäuren auf die Salze primärer Amine einwirkt:

$$2C_6H_5NH_2HCl + NO_2K = C_6H_5N{=}N{-}NH.C_6H_5 + KCl + HCl + 2H_2O.$$

1b) Lässt man dagegen in alkalisch alkoholischer Lösung auf zwei Moleküle Diazobenzolsalz ein Molekül Anilin einwirken, so entsteht eine Disdiazoverbindung, die man auch erhält bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Diazoamidobenzol (B. 27, 703):

$$2C_6H_5N{=}N{-}Cl + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 + 2HCl.$$

$$C_6H_5N{=}NCl + C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 + HCl.$$

Lässt man in kaltes conc. Ammoniak eine Diazolbenzolsalzlösung einfliessen, so entsteht auch Disdiazobenzolamid $C_6H_5N{:}N.NH.N{:}NC_6H_5$ (B. 28, 171).

Reactionsverlauf bei der Bildungsweise 1a) von Diazoamidoverbindungen. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass z. B. aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Diazobenzol-p-amidotoluol entsteht, wie aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin, obgleich man dabei das Auftreten verschiedener Verbindungen hätte erwarten sollen:

$$C_6H_5N{=}NCl + NH_2[4]C_6H_4[1]CH_3 \longrightarrow \text{I. } C_6H_5N{=}N{-}NH[4]C_6H_4[1]CH_3$$
$$CH_3[1]C_6H_4[4]N{=}NCl + NH_2C_6H_5 \longrightarrow \text{II. } CH_3[1]C_6H_4[4]N{=}N{-}NHC_6H_5.$$

Man kann sich von dieser Erscheinung Rechenschaft geben, wenn

man annimmt, dass in beiden Fällen dasselbe Zwischenproduct auftritt durch Addition der primären Base unter Lösung der doppelten Stickstoffbindung:

$$C_6H_5NH_NCl_NH[4]C_6H_4[1]CH_3.$$

Durch Abspaltung von Salzsäure kann alsdann derselbe Körper entstehen, einerlei von welchen Generatoren man ausging (B. **14**, 2447; **21**, 3004). Wie der Diazoamidokörper constituirt ist, lässt sich demnach nicht durch seine Spaltung mittelst einer Halogenwasserstoffsäure feststellen, da diese zunächst ein Additionsproduct liefern wird.

Besser scheint in dieser Hinsicht zur Feststellung der Constitution Phenylisocyanat geeignet, mit demselben verbindet sich z. B. Diazobenzol-p-amidotoluol zu einem Harnstoff, dem je nach der Constitution der Diazoamidoverbindungen entweder die der Formel I entsprechende Formel I′ oder die der Formel II entsprechende Formel II′ zukommen muss:

$$\text{I}'.\ CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N\begin{cases}[4]C_6H_4[1]CH_3\\N{=}N.C_6H_5\end{cases}\end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NH[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases} + C_6H_5OH + N_2$$

$$\text{II}'.\ CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N\begin{cases}C_6H_5\\N{=}N[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases}\end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CH_3[1]C_6H_4[4]OH + N_2.$$

Zerlegt man den Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phenyl-p-tolylharnstoff, Phenol und Stickstoff, während nach Formel II′ sich sym. Diphenylharnstoff, p-Kresol und Stickstoff ergeben müsste. Das Diazobenzol-amido-p-toluol ist daher nach Formel I constituirt. Die Imidogruppe scheint sich an das negativere Radical zu binden (H. Goldschmidt, B. **21**, 2578).

1c) Primäre aliphatische Amine liefern ebenfalls Diazoamido- und Disdiazoamidoverbindungen (B. **22**, 934). 1d) Secundäre aliphatische Amine geben gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen (B. **8**, 148, 843).

2) Diazoamidoverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen freier primärer Amine, indem sich das zunächst entstehende freie Diazobenzol mit Anilin umsetzt:

$$C_6H_5N{=}N.OH + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{=}N_NHC_6H_5 + H_2O.$$

3) Aus Nitrosaminen und primären aromatischen Aminen. Phenylmethylnitrosamin und Anilin geben Diazoamidobenzol:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N_NO + NH_2C_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N_N{=}NC_6H_5 + H_2O.$$

Fasst man die freien Diazobenzole als Nitrosamine primärer aromatischer Amine auf (S. 84), so fallen die Bildungsweisen 2) und 3) zusammen. Auch Nitrosoacetanilid (S. 84) setzt sich mit Anilin um, wobei sich Essigsäure neben Diazoamidobenzol bildet. Wendet man auf je zwei Mol. Nitrosoacetanilid ein Mol. Anilin an und lässt die Substanzen in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so wird eine aromatische Disdiazoamidoverbindung erhalten:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3CO\end{matrix}{>}N_NO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5NH_N{=}NC_6H_5 + CH_3COOH$$

$$2\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3CO\end{matrix}{>}N.NO + NH_2C_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5N{=}N\\C_6H_5N{=}N\end{matrix}{>}NC_6H_5 + 2CH_3COOH.$$

Diazoamidoverbindungen aus primären aromatischen Basen.

Diazoamidobenzol, *Benzoldiazoanilid, Diazobenzolanilid* (B. **14**, 2443 Anm.) $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5$, schmilzt bei 96° und explodirt beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die gekühlte alkoholische Anilinlösung (Griess, A. **121**, 258), beim Mengen von Diazobenzolnitrat mit Anilin (B. **7**, 1619), beim Mischen von Anilinchlorhydrat (B. **8**, 1074) oder Anilinsulfatlösung mit kalter Natriumnitritlösung (B. **17**, 641; **19**, 1953; **20**, 1581). Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Umsetzungen werden weiter unten besprochen, die merkwürdigste ist die Umlagerung in das isomere *Amidoazobenzol* (s. S. 95).

Seine Salze sind sehr unbeständig, aber mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$, das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit Silbernitratlösung, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$ in röthlichen Nadeln aus. Mit Natrium in ätherischer Lösung geht es in $C_6H_5NNaN{=}N.C_6H_5$ über, das durch Wasser zersetzt wird (B. **27**, 2315). **Benzoldiazoacetanilid** $C_6H_5N{=}N{-}N(COCH_3)C_6H_5$ schmilzt bei 130° unter Zersetzung und wird durch Stehen von Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid in Toluollösung erhalten (B. **24**, 4156).

Von den drei Diazoamidotoluolen ist nur das **Diazo-p-amidotoluol** beständig. Die Diazoamidoverbindungen von o- und m-Toluidin lagern sich sofort in die isomeren Amidoazoverbindungen um.

Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Resten: Gemischte Diazoamidoverbindungen, wie **Diazobenzol-p-amidobrombenzol**, Schmp. 91° (B. **20**, 3012), p-**Dinitro-diazoamidobenzol**, Schmp. 231° (B. **27**, 2201), m-**Dinitrodiazoamidobenzol**, Schmp. 194°, **Diazobenzol-p-amidotoluol** können aus den Diazoverbindungen der beiden Componenten mit den freien Amidoverbindungen erhalten werden, also Diazobenzol-p-amidotoluol sowohl aus Diazobenzolsalz mit p-Toluidin, als aus p-Diazo-toluolsalz mit Anilin. Die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung ist S. 92 abgehandelt.

Disdiazobenzolamid $(C_6H_5N{:}N)_2NH$ (B. **27**, 899), äusserst zersetzlich. **Disdiazobenzolanilid** $C_6H_5N{=}N{-}N(C_6H_5){-}N{=}NC_6H_5$, gelbe glänzende Blättchen, die bei 80—81° im Schmelzröhrchen verpuffen (B. **27**, 703).

Gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen. **Diazobenzolaethylamin** $C_6H_5N{=}N{-}NHC_2H_5$ (?), gelbes Oel. **Diazobenzol-dimethylamin** $C_6H_5N{=}N{-}N(CH_3)_2$, gelbliches Oel (B. **8**, 148). **Diazobenzolpiperidin** $C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10}$, Schmp. 43°. Die Diazopiperidine dienen zweckmässig zur Darstellung von Fluorverbindungen, die aus ihnen durch Einwirkung conc. Fluorwasserstoffsäure entstehen (A. **235**, 242; **243**, 223).

Disdiazobenzolmethylamin $(C_6H_5N{=}N)_2NCH_3$, hellgelbe, bei 112° schmelzende Nadeln. **Disdiazobenzolaethylamin**, Schmp. 70° (B. **22**, 934).

Die Umsetzungen der Diazoamidoverbindungen. 1) Die merkwürdigste Eigenschaft derjenigen Diazoamidoverbindungen, die in p-Stellung zu der NH Gruppe ein vertretbares Wasserstoffatom ent-

halten, ist ihre Fähigkeit, sich in isomere p-Amidoazoverbindungen umzulagern. Die Amidogruppe steht in der Amidoazoverbindung in p-Stellung zur Bindungsstelle (s. S. 79):

$$C_6H_5N{=}N_NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]NH_2.$$

Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Anilinsalz in einigen Tagen. Man kann sich die Umsetzung so vorstellen, dass stets eine gleich grosse Anilinmenge entsteht, als zu der Umsetzung verbraucht wird, folglich reicht eine kleine Menge Anilinsalz hin, um eine grosse Menge Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln (Kekulé, Z. f. Ch. (1866) 689; B. **25**, 1376). Aus einem gegen Säuren nahezu indifferenten Körper, wie Diazoamidobenzol, entsteht eine starke Base, wie Amidoazobenzol. Derartige intramolekulare Atomverschiebungen, bei denen sich indifferente Verbindungen in starke Basen oder starke Säuren umlagern, sind verschiedene bekannt, z. B. die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, von Benzil in Benzilsäure u. a. m. (I, 45, 46).

2) Durch Säureanhydride kann der Imidowasserstoff der Diazoamidobenzole durch Säureradicale ersetzt werden (s. o. Benzoldiazoacetanilid).

3) Mit Phenylisocyanat vereinigen sich die Diazoamidoverbindungen zu Harnstoffderivaten. Ueber die Bedeutung dieser Reaction vgl. S. 93.

Während bei den genannten Reactionen die Diazoamidoverbindung sich nicht spaltet, erfolgt sehr leicht eine Spaltung 4) beim Behandeln mit conc. Halogenwasserstoffsäuren, wobei sich die Diazoamidoverbindungen ähnlich wie die Diazobenzolsalze verhalten, es bilden sich ebenfalls Halogenbenzole; als Nebenproducte entstehen Salze der vorher mit dem Diazorest verbundenen Basen. Daher werden die Diazoamidoverbindungen auch bei Gegenwart von Säuren durch salpetrige Säure völlig in Diazobenzolsalze umgewandelt. Besonders geeignet erwies sich das Verhalten der Diazoamidoverbindungen gegen conc. Fluorwasserstoffsäure unter Anwendung der Diazopiperidide zur Darstellung von Fluorbenzolen (A. **243**, 220):

$$C_6H_5N{=}N_NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + HFl.HNC_5H_{10}.$$

5) Durch Kochen mit Wasser liefern die Diazoamidoverbindungen Phenole neben Basen.

6) Durch Reduction der Diazoamidoverbindungen ist es nicht gelungen, die Hydrazoamidoverbindungen, z. B. $C_6H_5NH_NH_NHC_6H_5$, zu erhalten, es findet vielmehr stets Spaltung in ein Phenylhydrazin und ein Anilin statt.

7) Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2SO_2 + 2H_2O = C_6H_5SO_3H + N_2 + C_6H_5NH_2.SO_3H_2.$$

11. Diazoimidoverbindungen.

Die Diazoimidoverbindungen sind Aether der *Stickstoffwasserstoffsäure*, sie entstehen 1) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromide:

$$C_6H_5NBr.NBr_2 + NH_3 = C_6H_5\text{–}N{<}\overset{N}{\underset{N}{\parallel}} + 3HBr.$$

2) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat (B. **25**, 372; **26**, 1271):

$$C_6H_5N_2SO_4H + NH_2OH = C_6H_5N_3 + H_2O + SO_4H_2.$$

3) Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazinchlorhydrat, indem die zunächst entstehenden Nitrosophenylhydrazine unter Abspaltung von Wasser in Phenyldiazoimide übergehen:

$$C_6H_5N{<}{}^{NH_2}_{NO} = C_6H_5N{<}\overset{N}{\underset{N}{\parallel}} + H_2O.$$

4) Aus Phenylhydrazin und Diazobenzolsulfat (B. **20**, 1528; **21**, 3415):

$$C_6H_5N{:}N.NH.NHC_6H_5 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N_3.$$

5) Aus Hydrazin und Diazobenzolsulfat entstehen einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andrerseits Anilin und Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenproducte, Reactionen, die auf Zerfall desselben nicht gefassten Zwischenproductes $C_6H_5N{=}N\text{–}NHNH_2$ zurückzuführen sind (B. **26**, 88, 1271) (vgl. Buzylenverbindungen S. 118):

$$C_6H_5N{=}N\text{–}NH\text{–}NH_2 = C_6H_5N_3 + NH_3$$

$$C_6H_5N{=}N\text{–}NH\text{–}NHH = C_6H_5NH_2 + N_3H.$$

Diazobenzolimid, *Stickstoffwasserstoffsäurephenylester* $C_6H_5N_3$, Sdep. 59° unter 12 mm, bildet ein gelbes Oel von betäubendem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck erhitzt explodirt.

o-**Nitrodiazobenzolimid** $NO_2C_6H_4N_3$, Schmp. 52°. m-**Nitrodiazobenzolimid**, Schmp. 55°. p-**Nitrodiazobenzolimid**, Schmp. 74°.

Umwandlungen der Diazobenzolimidoverbindungen. 1) Beim Kochen mit Salzsäure zerfallen sie in Stickstoff und Chloranilin (B. **19**, 313). 2) Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfallen sie in Stickstoff und Amidophenole (B. **27**, 192). 3) Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die in o- oder p-Stellung nitrirten Diazobenzolimidverbindungen zum Theil in Nitrophenole und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten (B. **25**, 3328).

12. Azoxyverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Durch Reduction von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit methyl- oder aethylalkoholischer Kalilauge (B. **26**, 269):

$$4C_6H_5NO_2 + 3HCH_2ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3HCO_2Na + 3H_2O.$$

Auch Natriumamalgam und Alkohol, Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak, arsenige Säure in alkalischer Lösung (B. **28**, R. 125) reduciren Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen. Auf diesem Weg entstehen stets symmetrische Azoxyverbindungen. 2) Durch Oxydation von Amido- und Azoverbindungen (Z. f. Ch. (1866) 309; B. **6**, 557; **18**, 1420), sowie durch freiwillige Oxydation von β-Phenylhydroxylamin (S. 54) an der Luft.

Verhalten. 1) Durch Reduction beim Erhitzen von Eisenfeile liefern sie Azoverbindungen, mit Schwefelammonium Hydrazoverbindungen, mit sauren Reductionsmitteln Amidoverbindungen als Spaltungs- und Umsetzungsproducte primär entstandener Hydrazoverbindungen. 2) Merkwürdig ist ihre Umlagerung beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Oxyazoverbindungen (Wallach und Belli, B. **13**, 525).

Azoxybenzol, *Azoxybenzid* $C_6H_5{-}N\overset{O}{\frown}N{-}C_6H_5$, Schmp. 36°, bildet hellgelbe Nadeln, die sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Destillation geht es zum Theil in Azobenzol und Anilin über, mit conc. SO_4H_2 in p-Oxyazobenzol.

sym. **m-Dinitroazoxybenzol**, Schmp. 141°, aus m-Dinitrobenzol (B. **25**, 608). sym. **m-Diamidoazobenzol**, *Azoxyanilin* (B. **21**, R. 766). **p-Tetramethyldiamido-azoxybenzol**, Schmp. 243°, aus Nitrosodimethylanilin. **Trinitroazoxybenzole** aus Azoxybenzol (B. **23**, R. 104).

o-Azoxytoluol, Schmp. 59°. **m-Azoxytoluol**, Schmp. 38°. **p-Azoxytoluol**, Schmp. 70°.

13. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe N_2 nur mit einem Benzolkern und einem anorganischen Rest verbunden ist, verkettet sie in den Azokörpern zwei Benzolreste miteinander oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radical:

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5} \qquad \underset{\text{Benzolazomethan.}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}CH_3}$$

In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff.

Eintheilung und Nomenclatur. Man unterscheidet bei rein aromatischen Azokörpern symmetrische, bei denen die

beiden Reste gleich sind, und **unsymmetrische**, bei denen die beiden Reste verschieden sind. Die Azokörper, in denen die Azogruppe ein aromatisches mit einem aliphatischen Radical verkettet, nennt man **gemischte Azokörper**.

Die Namen der unsymmetrischen Azokörper bildet man aus den Namen der beiden Körper, in denen die Azogruppe je ein Wasserstoffatom vertritt, getrennt durch das Wort -azo- also $C_6H_5-N=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ Benzol-azo-dimethylanilin, $C_6H_5-N=N-CH_3$ Benzol-azo-methan. Enthalten die Benzolreste Substituenten, so bezeichnet man die Stellungen an dem einen Rest mit den Zahlen 1 bis 6, an dem anderen mit den Zahlen 1′ bis 6′, wobei die Azogruppe in 1,1′-Stellung vorausgesetzt wird.

Man kennt auch Disazo- und Trisazo-Verbindungen, welche zweimal oder dreimal die Azogruppe enthalten (B. **15**, 2812).

Bildungsweisen. 1) Durch gemässigte Reduction der Nitrokörper in **alkalischer** Lösung, denn in **saurer** Lösung entstehen fast stets die letzten Reductionsproducte der Nitrokörper: die Amidoverbindungen. Dabei werden zunächst Azoxyverbindungen gebildet, die bei weiterer Reduction in Azoverbindungen übergehen. Als Reductionsmittel dienen a) Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge (B. **21**, 3139), oder mit Ammoniak, b) Natriumamalgam und Alkohol, c) Zinnchlorür in Natronlauge gelöst (B. **18**, 2912).

Durch weiter gehende Reduction erhält man neben Azoverbindungen Hydrazokörper, die man schliesslich in Amidokörper spalten kann. Das Azobenzol bildet das Mittelglied in der Reihe der Reductionsproducte des Nitrobenzols, wenn man dabei das β-Phenylhydroxylamin ausser Betracht lässt:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5NH_2.$$

Nitrobenzol — Azoxybenzol — Azobenzol — Hydrazobenzol — Anilin.

2) Reduction der Azoxyverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile.

3) Durch Oxydation a) der Hydrazokörper (S. 103, 107) und b) der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (A. **142**, 364) oder Ferridcyankalium.

4) Durch Einwirkung von Nitrosobenzol (S. 54) auf Anilin.

5) Durch Umlagerung gewisser Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen (S. 100).

6) Durch Einwirkung von Diazosalzen a) auf tertiäre Aniline, b) auf m-Diamine.

Die beiden letzteren Methoden führen zu Amidoverbindungen der Azokohlenwasserstoffe, von denen einige für die Theerfarbentechnik von Bedeutung geworden sind.

Gemischte Azoverbindungen werden häufig durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten Fettkörpern oder mit heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m. gewonnen.

Eigenschaften. Die Azoverbindungen sind lebhafter gefärbt als die blassgelben Azoxyverbindungen. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, wenn sie nicht ausserdem eine basische Amidogruppe enthalten. Die Azokörper können unmittelbar chlorirt, nitrirt und sulfurirt werden. Durch Reductionsmittel werden die Azokörper entweder in Hydrazoverbindungen umgewandelt (S. 102) oder an Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung von Amidoverbindungen. Letztere Reaction dient zur Bestimmung der Constitution der Amidoazoverbindungen.

Indifferente symmetrische Azoverbindungen.

Azobenzol, *Azobenzid* $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, Schmp. 68°, Sdep. 293°, wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Es entsteht aus Nitrobenzol, aus Anilin, aus Hydrazobenzol auf den oben angegebenen Wegen. Man stellt es aus Azoxybenzol durch Destillation unter Zusatz von Eisenfeile dar (A. **207**, 329). Auch aus Anilinkalium durch Luftsauerstoff, aus Bromanilin und Natrium ist Azobenzol erhalten worden (B. **10**, 1802). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Benzidin umgewandelt unter Umlagerung des zunächst entstehenden Hydrazobenzols.

o-**Nitroazobenzol**, Schmp. 127° (B. **19**, 2157; R. 441). p-**Nitroazobenzol**, Schmp. 137°. sym. m-**Dinitroazobenzol**, flüssig (B. **18**, R. 627). p-**Dinitroazobenzol**, Schmp. 206°. **Dinitrobenzolazobenzol**, Schmp. 117° (B. **21**, R. 400; **22**, R. 744).

Azotoluole. o-**Azotoluol**, Schmp. 157°. m-**Azotoluol**, Schmp. 55°. p-**Azotoluol**, Schmp. 143° (B. **17**, 463; **18**, 2551). Auch **Azoxylole** und **Azotrimethylbenzole** sind bekannt.

Gemischte Azoverbindungen. **Benzol-azo-methan**, *Azophenylmethyl* $C_6H_5N{=}NCH_3$, Sdep. gegen 150°, **Benzol-azo-aethan**, Sdep. gegen 180°, sind eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, die aus den entsprechenden Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten wurden (B. **18**, 1742). **Benzol-azo-nitroaethan** $C_6H_5N_2CH(NO_2).CH_3$, Schmp. 137°, aus Diazobenzolnitrat und Natriumnitroaethan erhalten, orangefarbige Blättchen, bildet Salze mit 2 Aeq. Alkali (B. 8, 1076; **9**, 384).

Als gemischte Azoverbindungen kann man auch das *Diphenylsulfocarbazon, Diphenylsulfocarbodiazon* (S. 115), die *Formazyl*verbindungen (S. 116) auffassen, sowie zahlreiche durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m., dargestellte Azokörper.

Amidoazoverbindungen. Die indifferenten Azoverbindungen sind sämmtlich orangegelb bis orangeroth gefärbt, sind aber noch keine Farbstoffe. Führt man in dieselben eine salzbildende Gruppe

ein, so werden die so entstehenden Körper, wie Amidoazoverbindungen, Oxyazoverbindungen, und besonders Amidoazobenzolsulfosäuren, Farbstoffe, die man zur Färbung von Wolle und Seide verwenden kann. Die Zahl der Azofarbstoffe ist eine ungemein grosse. Im Nachfolgenden werden einige der einfachsten erwähnt, an anderen Stellen dieses Werkes, vor allem bei der Naphtalingruppe, werden uns die technisch wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse begegnen. Wichtiger als die Amidoazoverbindungen selbst sind ihre Sulfosäuren.

Bildungsweisen. 1) Aus Diazoamidoverbindungen: aus Diazoamidobenzol wird p-Amidoazobenzol. Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, sie wird befördert durch die Anwesenheit einer geringen Menge Anilinchlorhydrat. Leicht tritt diese Reaction nur dann ein, wenn in dem sich umlagernden Diazoamidokörper die p-Stellung zur Amidogruppe frei ist. Allein auch bei Verbindungen, wie Diazoamido-p-toluol $CH_3[4]C_6H_4[1]N{=}N{-}NH[1']C_6H_4[4']CH_3$, bei dem die p-Stellung zu der Imidogruppe durch CH_3 besetzt ist, lässt sich die Umwandlung herbeiführen, wenn man das Diazoamido-p-toluol in geschmolzenem p-Toluidin gelöst mit p-Toluidinchlorhydrat auf 65^0 erhitzt. Die Amidogruppe des entstandenen Amidoazotoluols befindet sich in o-Stellung zu der Azogruppe, es ist o-Amidoazotoluol oder [4]-*Methylbenzol-azo*-[5']-*methyl*-[2']-*amidobenzol* $CH_3[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3[5']CH_3[2']NH_2$ (B. **17**, 77).

2) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen a) auf tertiäre aromatische Amine, oder b) auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung (B. **10**, 389, 654):

$$C_6H_5.N{=}N.NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5.N{=}N.[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 + NO_3H$$

$$C_6H_5.N{=}N.NO_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]NH_2\end{cases} = C_6H_5.N{=}N.[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases} + NO_3H.$$

Bei primären und secundären Monaminen entstehen meist, besonders leicht in neutraler oder essigsaurer Lösung, (B. **24**,2077) zunächst Diazoamidoverbindungen, die alsdann unter den schon oben erwähnten Bedingungen sich in Amidoazoverbindungen umzulagern vermögen.

Aehnlich wie die tertiären Amine wirken die Phenole auf Diazosalze ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen, die später im Anschluss an die Amidophenole abgehandelt werden.

Eigenschaften und Verhalten. Die Amidoazoverbindungen sind krystallinische, in Alkohol meist leicht lösliche Verbindungen. Sie sind gelb, roth oder braun gefärbt, ihre mit Säuren gebildeten Salze sind die technischen Amidoazofarbstoffe, 1) Ihre Spaltung bei der Reduction und die Bedeutung dieser Reaction ist bereits oben (S. 99) besprochen worden (B. **21**, 3471). Zuweilen findet eine

solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt (B. **17**, 395). 2) Die Amidoazoverbindungen lassen sich in Diazo-azoverbindungen mit salpetriger Säure umwandeln. Durch Reduction der Diazosalze von o-Amidoazoverbindungen erhält man *Isophen-dihydrotetrazine* (s. d.). 3) Erhitzt man a) die p-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Induline* (s. d.), b) o-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Eurhodine* (s. d.). 4) Oxydirt man die o-Amidoazoverbindungen, so gehen sie in *Pseudoazimido*verbindungen über. 5) Mit Aldehyden bilden die o-Amidoazoverbindungen Condensationsproducte, die sich von dem *Dihydrophentriazin* (s. d.) ableiten.

Die o-Amidoazoverbindungen fassen manche als Chinonimide auf: $C_6H_5NHN{=}C_6H_4{=}NH$ oder $C_6H_5NHN{-}C_6H_4{-}NH$ (B. **23**, 497).

p-**Amido-azobenzol** $C_6H_5{-}N{=}N[1]C_6H_4[4]NH_2$, Schmp. 123°, siedet über 360° unzersetzt, bei 225° unter 12 mm. Es kann aus p-Nitroazobenzol (S. 99) erhalten werden und wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol (S. 94) bereitet (B. **19**, 1953; **21**, 1633), das man zu diesem Zweck nicht herauszuarbeiten braucht. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Reduction in Anilin und p-Phenylendiamin (S. 81) gespalten. Sein Chlorhydrat bildet stahlblaue Nadeln und wurde, ebenso wie das Oxalat, als gelber Farbstoff verwendet. Es wird in der Theerfarbentechnik in grossem Maassstab bereitet als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Disazofarbstoffen und *Indulinen*. Während die Salze des Amidoazobenzols als Farbstoffe nicht von Bedeutung sind, haben die Sulfosäuren, das Säuregelb oder Echtgelb (S. 124), werthvollere färbende Eigenschaften. p-Acetamidoazobenzol, Schmp. 143°.

Benzolazo-p-dimethylanilin $C_6H_5{-}N{=}N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, Schmp. 116°. **Benzol-azo-diphenylamin**, p-*Phenylamido*- oder p-*Anilido-azobenzol*, Schmp. 82°. o-**Amido-azotoluol** $CH_3[2]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3\begin{cases}[3']CH_3\\ [4']NH_2\end{cases}$, Schmp. 100°, aus o-Toluidin. m-**Amido-azotoluol** $CH_3[3]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3\begin{cases}[2']CH_3\\ [4']NH_2\end{cases}$, Schmp. 80°.

2,4-**Diamido-azobenzol** $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$, Schmp. 117°, gelbe Nädelchen, entsteht aus Diazobenzolnitrat und m-Phenylendiamin. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoïdin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsym. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 83) gespalten.

Das sym. p-**Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist aus Nitroacetanilid $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins mit Anilin erhalten worden (B. **18**, 1145); ferner durch Reduction von p-Dinitroazobenzol (S. 99) (B. **18**, R. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 241°.

Die Tetraalkylderivate des p-Diamidoazobenzols bilden die sog.

Azyline, welche zuerst durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkylaniline erhalten worden sind (B. **16**, 2768):

$$2C_6H_5.NR_2 \text{ bilden } R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2.$$

Dieselben entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindung von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 81) auf tertiäre Aniline (B. **18**, 1143):

$$(CH_3)_2.N.C_6H_4.N_2Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl.$$

Die Azyline sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (S. 81); es bildet sich zunächst durch Umwandlung einer Amidgruppe eine Diazoverbindung, welche weiter auf ein zweites Molekül des Diamins einwirkt. Es bildet Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. der Säuren, von denen die zweisäurigen am beständigsten sind, während die dreisäurigen schon durch Wasser zerlegt werden. Das salzsaure Salz bildet das käufliche *Phenylenbraun* oder *Bismarckbraun, Vesuvin, Manchesterbraun,* das zum Färben von Baumwolle und Leder dient.

14. Hydrazinverbindungen.

Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind:

das Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$,

das asym. Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$ und

das sym. Diphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ oder Hydrazobenzol.

Phenylhydrazin und unsym. Diphenylhydrazin, die beide eine NH_2 Gruppe enthalten, zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Reactionen, während sich das sym. Diphenylhydrazin eigenartig verhält. Im Nachfolgenden werden das sym. Diphenylhydrazin und seine Homologen, die sog. *Hydrazoverbindungen*, die am längsten bekannten Hydrazinabkömmlinge an die Spitze der aromatischen Hydrazinverbindungen gestellt. Die Hydrazoverbindungen reihen sich an die vorher abgehandelten Azoverbindungen, mit denen sie in innigem genetischen Beziehungen stehen. Dann erst folgt die Monophenyl- und die asym. Diphenylhydrazingruppe.

Hydrazoverbindungen.

Das sym. Diphenylhydrazin wurde 1863 von A. W. Hofmann entdeckt bei der gelinden Reduction des Azobenzols und, da es sich von letzterem durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, Hydrazobenzol genannt, ein Name, der dem sym. Diphenylhydrazin geblieben ist.

Bildungsweisen. Das Azobenzol und seine Verwandten

liefern Hydrazokörper, wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam reducirt. Man hat dabei nicht nöthig, die Azokörper zu isoliren, sondern kann die geeigneten Nitro- und Azoxyverbindungen mit Zinkstaub und Natronlauge behandeln. Auch lassen sich Nitrokörper durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung in Hydrazoverbindungen überführen (Ch. Ztg. **17**, 129, 209).

Hydrazobenzol, *sym. Diphenylhydrazin* $C_6H_5NH.NHC_6H_5$, Schmp. 131°, zersetzt sich bei höherer Temperatur in Azobenzol und Anilin. Es bildet farblose Blättchen oder Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es riecht campherartig, oxydirt sich freiwillig an feuchter Luft, oder in alkoholischer Lösung zu Azobenzol. Das Hydrazobenzol ist ein indifferenter Körper, der mit Mineralsäuren keine Salze bildet, sondern durch sie merkwürdige intramolekulare Atomverschiebungen erleidet: s. u. Benzidin- und Semidinumlagerung. Kräftige Reductionsmittel spalten das Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin.

Mit Phenylisocyanat (B. **23**, 490) und Phenylsenföl (B. **25**, 3115) giebt das Hydrazobenzol Harnstoffabkömmlinge; mit Benzaldehyd das *Diphenylhydrazibenzylen* oder *Benzhydrazoïn* $C_6H_5CH{<}^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$, Schmp. 55° (B. **19**, 2239).

Monacetylhydrazobenzol, Schmp. 159°. **Diacetylhydrazobenzol,** Schmp. 105° (B. **17**, 379; A. **207**, 327).

o-, m-, p-**Methylhydrazobenzol** oder sym. o-, m-, p-**Tolylphenylhydrazin** schmelzen bei 101°, 60° und 86°.

Sym. **Hydrazotoluole** $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_4CH_3$: o-Verb. Schmp. 165°; m-Verb. flüssig (A. **207**, 116); p-Verb. Schmp. 128° (B. **9**, 829). **Hydrazoxylole** (B. **21**, 3141).

Sym. dihalogensubstituirte Hydrazobenzole wurden aus den entsprechenden Azoverbindungen erhalten. p-**Diamidohydrazobenzol,** *Diphenin* $NH_2[4]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[4']NH_2$, Schmp. 145°, aus p Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium (B. **18**, 1136).

Unsym. Nitrohydrazobenzole sind aus Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol mit Phenylhydrazin erhalten worden (A. **190**, 132; **253**, 2; J. p. Ch. [2] **37**, 345; **44**, 67). Vgl. auch asym. Polynitrodiphenylamine S. 79.

Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen. Das freie Hydrazobenzol erleidet eine sehr merkwürdige Umlagerung in eine isomere Verbindung beim Behandeln mit Säuren. Nimmt man die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung vor, so arbeitet man über das Hydrazobenzol hinweg, das selbst keine Salze bildet, aber schon in der Kälte mit Säuren in Berührung in ein Diamin, eine zweisäurige Base: das *Benzidin* (s. d.) oder p-*Diamidodiphenyl* umgewandelt wird. Das Benzidin, ein Ausgangsmaterial für die Bereitung substantiver Baumwollazofarbstoffe, wird auf diesem Weg technisch dargestellt. Neben dem Benzidin tritt

in kleiner Menge das *Diphenylin* (s. d.) oder o,p-*Diamidodiphenyl* auf (B. **17**, 1181):

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4[4]NH_2 & \longleftarrow & C_6H_5NH & \longrightarrow & C_6H_4[4]NH_2 \\ C_6H_4[4]NH_2 & & C_6H_5NH & & C_6H_4[2]NH_2 \\ \text{Benzidin} & & \text{Hydrazobenzol} & & \text{Diphenylin.} \end{array}$$

Man nennt die Hauptumlagerung, bei der die beiden Amidogruppen sich in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolkerne begeben: die Benzidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.

Sym. o- und m-Ditolylhydrazin oder o- und m-Hydrazotoluol und andere Hydrazoverbindungen, bei denen die p-Wasserstoffatome zu den Imidogruppen in beiden aromatischen Resten frei sind, liefern mit Mineralsäuren die entsprechenden p-*Diamidoditolyle* oder *Tolidine.*

Behandelt man dagegen p-Hydrazotoluol mit wässerigen Mineralsäuren, so geht es theils in p-Azotoluol und in p-Toluidin, theils in o-*Amidoditolylamin* über (B. **27**, 2700). Hauptsächlich o-Amidoditolylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazotoluol:

$$CH_3\frac{H\ \ H}{H\ \ H}HN{-}NH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}CH_3 \longrightarrow CH_3\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH\frac{H\ \ CH_3}{NH_2\ \ H}H$$

p-Hydrazotoluol o-Amido-[4,3']-ditolylamin.

In kleiner Menge liefert sogar Hydrazobenzol selbst, in Benzol mit Salzsäuregas behandelt, o-*Amidodiphenylamin* (Ch. Ztg. **18**, 1095):

$$H\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH{-}NH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}H \longrightarrow H\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH\frac{H\ \ H}{NH_2\ \ H}H.$$

Man nennt diese Umlagerung die Semidinumlagerung, weil sich dabei nur die eine NH Gruppe in eine NH_2 Gruppe umwandelt, und nicht wie bei der Benzidinumlagerung beide NH Gruppen. Bei einfach p-substituirten Hydrazobenzolen kann die Amidogruppe in o- und in p-Stellung zur Imidogruppe treten. Man hat daher eine o- und eine p-Semidinumlagerung zu unterscheiden. Das **Acetamido-hydrazobenzol**, Schmp. 146°, geht mit $SnCl_2$ und Salzsäure in *Monacet*-p-*diamidodiphenylamin* über (B. **26**, 704):

$$C_2H_3ONH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH{-}NH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}H \longrightarrow C_2H_3ONH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NH_2.$$

Phenylhydrazingruppe.

Das Phenylhydrazin und das asym. Diphenylhydrazin entstehen durch Reduction aus Diazobenzolsalzen und Diphenylnitrosamin, also aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf primäre und secundäre Aniline:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5NH_2HCl & \longrightarrow & C_6H_5N{:}N.Cl & \longrightarrow & C_6H_5NHNH_2HCl \\ \downarrow (C_6H_5)_2NH & \longrightarrow & (C_6H_5)_2N.NO & \longrightarrow & (C_6H_5)_2NNH_2. \end{array}$$

Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen durch Reduction: a) Wenn man saures schwefelsaures Alkali auf das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kalium (S. 88) einwirken lässt, so wird es zu dem farblosen benzolhydrazinsulfonsauren Salz reducirt:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}SO_3K + SO_3HK + H_2O = C_6H_5NH.NHSO_3K + SO_4HK.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht daraus das Phenylhydrazinchlorhydrat neben Monokaliumsulfat:

$$C_6H_5NH.NH.SO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5NH.NH_2.HCl + SO_4HK.$$

Anm. Nimmt man die Reduction einer sauren Diazobenzolsalzlösung mit freier schwefliger Säure vor, so entsteht das sog. Phenylbenzolsulfazid (S. 111) $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$.

b) Man reducirt das diazobenzolsulfosaure Kalium mit Essigsäure und Zinkstaub.

c) Man reducirt Diazochloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **16**, 2976; **17**, 572):

$$C_6H_5N{=}NCl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5NH.NH_2,HCl + 2SnCl_4.$$

2) Aus den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5N_2.NH.C_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2.C_6H_5}$$

3) Aus den Nitrosaminen (S. 84) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure, wobei unsym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazine (S. 106) gebildet werden; auf ähnliche Weise sind aliphatische Hydrazine gewonnen worden (I, 170):

$$\underset{\text{Diphenylnitrosamin}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NO} + 2H_2 = \underset{\alpha\text{-Diphenylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2} + H_2O$$

Geschichte. A. Strecker und Römer erhielten 1871 bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit saurem Monokaliumsulfit das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium $C_6H_5NH.NHSO_3K$ und bei der Behandlung des Diazids der Sulfanilsäure (S. 124) mit demselben Reagenz ein lösliches Kaliumsalz, das beim Kochen mit Salzsäure die krystallisirende Phenylhydrazin-p-sulfosäure $C_6H_4\begin{cases}[1]NH-NH_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$, die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung ergab, einen Körper, der als cyclisches Ammoniumsalz aufzufassen ist: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH-NH_3\\ \quad\quad | \\ [4]SO_3\end{cases}$. 1875 lehrte Emil Fischer das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein umsetzungsfähigen Körper (B. 8, 589).

Eigenschaften. Die aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sieden bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt. An der Luft oxydiren sie sich leicht und nehmen dabei eine braune Farbe an, sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Phenylhydrazin $C_6H_5NH{-}NH_2$, tafelförmige, bei 23° schmelzende Krystalle, siedet bei 760 mm bei 241—242° unter geringer Zersetzung, bei 12 mm bei 120° unzersetzt und besitzt überschmolzen bei 21° das spec. Gew. 1,091. Man stellt es, wie bei den allgemeinen Bildungsweisen auseinandergesetzt wurde, aus Diazobenzolchlorid durch Reduction dar. Seine Umsetzungen sind weiter unten be-

schrieben. Als der eine Generator des *Antipyrins* hat es eine wichtige technische Verwendung gefunden, auch dient es als Reagenz auf Aldehyde und Ketone. Letztere Beobachtung ist besonders für die Entwicklung der Chemie der Kohlehydrate von hervorragender Bedeutung geworden (I, 524).

Phenylhydrazinchlorhydrat $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, glänzende, weisse, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen. Salze mit Carbonsäuren s. B. **27**, 1521. **Phenylhydrazinnatrium** $C_6H_5NNa.NH_2$ entsteht durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin und bildet eine gelbrothe, amorphe Masse, die sich mit Halogenalkylen und Säurehalogeniden umsetzt zu sog. α-Phenylhydrazinderivaten (S. 112; B. **19**, 2448; **22**, R. 664). **Kaliumphenylhydrazin** (B. **20**, 47).

S u b s t i t u i r t e P h e n y l h y d r a z i n e (A. **248**, 94; B. **22**, 2801, 2809). **p-Chlorphenylhydrazin**, Schmp. 83°. **p-Bromphenylhydrazin**, Schmp. 106°. **p-Jodphenylhydrazin**, Schmp. 103°. **o-Nitrophenylhydrazin**, Schmp. 90°, ziegelrothe Nadeln (B. **27**, 2549). **o-Nitro-s-formylphenylhydrazid**, Schmp. 177° (B. **22**, 2804). Ueber Heteroringbildung aus diesen o-Nitroverbindungen s. S. 107.

H o m o l o g e P h e n y l h y d r a z i n e. **o-Tolylhydrazin**, Schmp. 59°. **m-Tolylhydrazin**, flüssig. **p-Tolylhydrazin**, Schmp. 61°. **Pseudocumylhydrazin** (A. **212**, 338; B. **18**, 91, 3175; **22**, 834).

Unsym. **Diphenylhydrazin** $(C_6H_5)_2N.NH_2$, Schmp. 34°, Sdep. 220° (50 mm), aus Diphenylnitrosamin (S. 84) durch Reduction erhalten, bildet mit Glucosen schwer lösliche Diphenylhydrazone (I, 525, 528). Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht es in Tetraphenyltetrazon (S. 117) über.

V e r h a l t e n d e r P h e n y l h y d r a z i n e. 1) Die gegen Reductionsmittel ziemlich beständigen Phenylhydrazine werden durch gemässigte Oxydation wie Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder sulfonsauren Salze in Diazosalze zurückverwandelt. Durch Kochen mit Kupfersulfat oder mit Eisenchlorid werden dagegen die Phenylhydrazine unter Stickstoffentwicklung in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, eine Reaction, die auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und, wenn man das freie Phenylhydrazin durch sein Chlor-, Brom- oder Jodhydrat ersetzt, durch die Halogene dienen kann (B. **18**, 786; **25**, 1074). Ferner eignet sich die Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge. Sie reduciren auch F e h l i n g'sche Lösung (B. **26**, R. 234).

2) Mit Natrium entstehen unter Wasserstoffentwicklung α-Natriumphenylhydrazine.

3) Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosohydrazine (S. 117).

4) Halogenalkyle substituiren Imido- und Amidowasserstoff der Phenylhydrazine und bilden schliesslich Phenylhydrazoniumverbindungen (S. 107).

5) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Phenylhydrazine meist unter unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser, wobei P h e n y l h y d r a z o n e (S. 108) entstehen, eine Re-

action, die ebenso kennzeichnend für die Aldehyde und Ketone ist, als die Oximbildung.

6) Ebenso lassen sich leicht Säureradicale in die Phenylhydrazine einführen.

Phenylalkylhydrazine. Die unsym. Verbindungen mit einem Alkylrest werden als α-, die sym. als β-Verbindungen bezeichnet.

Bildungsweisen. 1) Beide Isomeren entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin (A. **199**, 325; B. **17**, 2844). 2) Die β-Verbindungen entstehen auch durch Reduction der entsprechenden gemischten Azoverbindungen (S. 99). 3) Die α-Verbindungen bilden sich durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin (B. **19**, 2450; **22**, R. 664); 4) durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine (S. 84) mit Zinkstaub; 5) durch Behandlung von β-Acetphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHCOCH_3$ mit Halogenverbindungen und Verseifen mit kochenden verdünnten Säuren (B. **26**, 946).

α-**Methylphenylhydrazin** $C_6H_5N(CH_3).NH_2$, Sdep. 131° (35 mm). α-**Aethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$, Sdep. 231°. Beide Verbindungen geben bei der Oxydation *Tetrazone* (S. 117). α-Aethylphenylhydrazin vereinigt sich mit Aethylbromid zu **Diaethylphenylhydrazoniumbromid** $C_6H_5N(C_2H_5)_2Br.NH_2$, das durch Reduction Diaethylanilin liefert. α-**Aethylenphenylhydrazin** $C_6H_5.N{<}\begin{array}{l}NH_2\quad NH_2\\CH_2—CH_2\end{array}{>}N.C_6H_5$, Schmp. 90° (B. **21**, 3203).

β-**Methyl-** und β-**Aethylphenylhydrazin** sind farblose Oele, die sich an der Luft zu *Benzolazomethan* und *-aethan* (S. 99) oxydiren, aus denen sie durch Reduction entstehen. β-Methylphenylhydrazin wird auch aus *Antipyrin* (s. d.) durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten (B. **25**. 771). β-**Allylphenylhydrazin**, Sdep. 177° (110 mm) (B. **22**, 2233).

Di- und trialkylirte Phenylhydrazine werden aus der Natriumverbindung von α-*Methylphenylformylhydrazin* $C_6H_5N(CH_3)N.NNa.CHO$ mit Jodalkylen und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure bereitet. Aus den dialkylirten Phenylhydrazinen entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen quaternäre *Azonium*verbindungen, z. B. $C_6H_5N(CH_3)_2J.NH.CH_3$ neben Trialkylphenylhydrazinen. $\alpha\beta$-**Dimethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(CH_3).NH.CH_3$, Sdep. 93° (7 mm), **Phenyltrimethylhydrazin**, Sdep. 93° (8 mm) (B. **27**, 696). as-o-**Amidophenylmethylhydrazin** $NH_2[2]C_6H_4[1]N(CH_3)NH_2$, leicht verharzendes Oel, entsteht aus o-Nitronitrosomethylanilin durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

Heteroringbildungen o-substituirter Phenylhydrazine. Beim Kochen mit Alkalilauge geht o-Nitrophenylhydrazin in *Azimidol* (s. d.) über. Die Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins gibt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure α-*Phentriazin*. Das as-o-Amidophenylmethylhydrazin geht mit salpetriger Säure behandelt in *Phen-methyldihydrotetrazin* über:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]NH.NH_2\\[2]NO_2\end{array}\right. \xrightarrow{KOH} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]N{=}N\\ \quad\diagup\\[2]N(OH)\end{array}\right. \quad \text{Azimidol}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]NH.NHCHO\\[2]NO_2\end{array}\right. \xrightarrow{H} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]N{=}N\\ \qquad\ \ |\\[2]N{=}CH\end{array}\right. \quad \alpha\text{-Phentriazin}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]N(CH_3).NH_2\\[2]NH_2\end{array}\right. \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]N(CH_3).N\\[2]NH—\ddot{N}\end{array}\right. \quad \text{Phenmethyldihydrotetrazin.}$$

Phenylhydrazone. Wie die Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin Oxime liefern, so gehen sie mit Phenylhydrazin in *Phenylhydrazone* über. Die von den Aldehyden sich ableitenden Verbindungen nennt man auch *Aldehydrazone* (A. **247**, 194 Anm.), die Ketonderivate: *Ketohydrazone*, die Dihydrazone der α-Dicarbonylverbindungen: *Osazone* (B. **21**, 984):

$$R'.CHO + NH_2NHC_6H_5 = R'.CH{=}N.NHC_6H_5$$
$$(R')_2CO + 2NH_2NHC_6H_5 = (R')_2C{=}N.NHC_6H_5.$$

Die Osazonbildung ist für die Chemie der Zuckerarten sehr wichtig geworden (I, 524).

Man hat sich den Verlauf der Phenylhydrazonbildung so vorzustelllen, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das in seiner Constitution dem Aldehydammoniak entspricht. In wenigen Fällen, z. B. bei Oxalessigester und bei Dioxobernsteinsänreester hat man die Additionsproducte fassen können, die leicht unter Abspaltung von Wasser in Phenylhydrazone übergehen:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CO \\ | \\ CO_2H_2H_5CH_2 \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5C\lt\begin{matrix} NH-NHC_6H_5 \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CO_2C_2H_5CH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CO \\ \cdot \\ CO_2C_2H_5.CO \end{matrix} + 2NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5C\lt\begin{matrix} NH-NHC_6H_5 \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CO_2C_2H_5C\lt\begin{matrix} NH-NHC_6H_5 \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

Die Thatsache, dass auch der Dioxobernsteinsäureester eine additionelle Verbindung giebt, spricht für die Aldehydammoniakauffassung und gegen die bei dem Oxalessigester mögliche, der Formel $CO_2C_2H_5.CO.CH(NH_3NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$ entsprechende Ammoniumsalzauffassung (B. **28**, 66).

Da die Phenylhydrazone für die betreffenden, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen kennzeichnend sind, so waren sie vorgreifend bei den aliphatischen Verbindungen häufig zu erwähnen und werden uns später bei den aromatischen, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen ebenfalls begegnen. Es scheint jedoch zweckmässig auf die aliphatischen Phenylhydrazonverbindungen zusammenfassend zu verweisen, es finden sich erwähnt Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde I, 190, 204; der einfachen Ketone I, 217; der Diketone I, 322; der Glyoxylsäure I, 362; der Brenztraubensäure I, 365; der Acetessigester I, 357, 358, 370; der Laevulinsäure I, 475; des Mesoxalsäurealdehydes I, 467; des Acetonoxalesters I, 471; der Mesoxalsäure I, 483; des Oxalessigesters I, 485; des Acetondicarbonsäureesters I, 486; der Acetondiessigsäure I, 487; der Tetrose I, 501; des Oxalyldiacetons I, 501; der Dioxobernsteinsäure I, 508; des Oxalbernsteinsäureesters I, 511; der Arabinose I, 515; der Rhamnose I, 516; der Glucosen I, 521, 524, 526, 528, 529, 530, 531; des Milchzuckers I, 552; der Maltose und Isomaltose I, 553.

Bildungsweisen der Phenylhydrazone. 1) Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und unsym. Alkylphenyl- oder unsym. Diphenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone (s. o.). 2) Durch Addition von Phenylhydrazin an dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatome; so bildet sich das Phenylhydrazon des Oxalessigesters auch durch Addition von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester (I, 458):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.C \\ ||| \\ CO_2C_2H_5.C \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CO_2C_2H_5.CH_2 \end{matrix}$$

3) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf manche aliphatische Verbindungen mit leicht durch Alkalimetalle ersetzbaren Wasserstoffatomen, wie Malonsäureester und Acetessigester in alkalischer Lösung (Diazobenzolkalium S. 87):

$$(CO_2C_2H_5)_2CH_2 + C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl = (CO_2C_2H_5)_2C{=}N{-}NHC_6H_5 + HCl$$

Phenylhydrazon-mesoxalester

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5CH_2 \\ | \\ CH_3CO \end{matrix} + C_6H_5{-}N{=}N{-}NO_3 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix} + NO_3H$$

Phenylhydrazon-acetylglyoxylsäureester.

Die aus Malonsäureester mit Diazobenzolchlorid erhaltene Verbindung ist identisch mit der aus Mesoxalsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen. Die Auffassung dieser Verbindungen als Hydrazone ist unter anderem auf folgendem Weg bewiesen worden. 1) Verdünnte Alkalilauge verseift den Phenylhydrazon-acetylglyoxylsäureester und spaltet die Säure in CO_2 und Brenztraubenaldehydrazon. 2) Brenztraubenaldehydrazon mit Chloressigester und Natriumaethylat behandelt, ergibt einen Ester, aus dem bei der Reduction Anilidoessigsäure entsteht. Letzteres ist nur möglich wenn der Rest der Chloressigsäure mit demselben N-Atom verbunden war, an dem die Phenylgruppe stand (A. **247**, 190):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix} \longrightarrow CH_3CO.CH{=}N{-}NHC_6H_5$$

$$CH_3CO.CH{=}N{-}N{<}\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CO_2HCH_2NH.C_6H_5$$

Bei der Bildung der Hydrazone aus Diazobenzolsalzen findet daher eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung statt.

Die Neigung zur Phenylhydrazonbildung ist so gross, dass aus Alkylacetessigsäuren durch Diazobenzolchlorid CO_2 unter Bildung des Phenylhydrazons eines α-Diketons und aus Alkylacetessigestern unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von α-Ketoncarbonsäureestern entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3.CH\ CO_2H \\ CH_3.CO \end{matrix} + C_6H_5N{:}N.Cl = \begin{matrix} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CH_3.CO \end{matrix} + CO_2 + HCl$$

Diacetylphenylhydrazon (I, 322).

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix} + C_6H_5N{:}N.Cl + H_2O = \begin{matrix} CH_3.C.CO_2C_2H_5 \\ || \\ N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + CH_3CO_2H + HCl$$

Phenylhydrazonbrenztraubensäureester.

Aehnlich wirkt salpetrige Säure unter Oximbildung (s. I, 370).

6) Aus den Monoximen von α-Aldehydketonen und α-Diketonen erhält man mit Phenylhydrazin: Hydrazoxime z. B. aus Methylglyoxaloxim: Methylglyoxalphenylhydrazoxim $CH_3.C{=}(N{-}NHC_6H_5)CH{=}NOH$, Schmp. 134° (A. **262**, 278).

Umwandlungen der Phenylhydrazone. Erwärmt man die Phenylhydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfallen sie in ihre Generatoren. Durch vorsichtige Reduction sind manche Phenylhydrazone in Phenylhydrazidoverbindungen übergeführt worden (s. Phenylhydrazidoessigsäure I, 351; B. **28**, 1223).

Nur wenige Klassen organischer Verbindungen sind in dem Maasse zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt, wie die Hydrazinabkömmlinge, deren intramolekulare Condensationsreac-

tionen daher für die Entwicklung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von hervorragender Bedeutung sind. Einigen der wichtigsten Condensationen begegneten wir bereits bei den Phenylhydrazonen der Fettkörper, sie sollen im Nachfolgenden zusammengestellt werden, andere sind im Anschluss an die Säurehydrazide zu erwähnen.

1) Die Phenylhydrazone der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren liefern beim Erhitzen mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren *Indole*.

2) Die Osazone oder α-Di-phenylhydrazone von α-Dialdehyden, α-Aldehydketonen, α-Diketonen geben bei der Oxydation *Osotetrazone*.

3) Die α-Osazone und Osotetrazone wandeln sich beim Kochen mit Säuren in *Osotriazole* um.

4) Die α-Hydrazoxime gehen bei Behandlung mit Wasser entziehenden Mitteln in *Osotriazole* über.

5) Die Phenylhydrazone der 1,3-Oxymethylenketone und β-Diketone bilden leicht unter Wasseraustritt *Pyrazole*, ringförmige stickstoffhaltige Abkömmlinge von 1,3-Olefinketonen.

6) Die Phenylhydrazone von 1,4-Diketonen gehen in n-*Anilido-pyrrole* über.

Uebrigens hat man bei der Gewinnung der ringförmigen Condensationsproducte der Hydrazone häufig die Hydrazone selbst nicht isolirt, sondern über sie weg gearbeitet.

Im Nachfolgenden werden die Heteroringbildungen der Phenylhydrazone schematisch zusammengestellt:

$CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5$ $\vert$ CH_3	⟶	$CH_3.C{-}NH\diagdown$ $\Vert \quad C_6H_4$ $CH{-}\diagup$	α-Methylindol oder Methylketol
$CO_2H.C{=}N{-}NHC_6H_5$ $\vert$ CH_3	⟶	$CO_2H.C{-}NH\diagdown$ $\Vert \quad C_6H_4$ $CH{-}\diagup$	α-Indolcarbonsäure
$CH_3.C{=}N.NHC_6H_5$ $\vert$ $CH_2{-}COOC_2H_5$	⟶	$CH_3.C{-}NH\diagdown$ $\Vert \quad C_6H_4$ $CO_2H.C{-}\diagup$	α-Methylindol-β-carbonsäure
$CH_3.C{=}N.NHC_6H_5$ $\vert$ $CH_2{-}CH_2{-}COOH$	⟶	$CH_3.C{-}NH\diagdown$ $\Vert \quad C_6H_4$ $CO_2H.CH_2C{-}\diagup$	α-Methylindol-β-essigsäure
$CH{=}N{-}NHC_6H_5$ $\vert$ $CH{=}N{-}NHC_6H_5$	⟶	$CH{=}N{-}NC_6H_5$ $\vert \qquad \vert$ $CH{=}N{-}NC_6H_5$	Glyoxalosotetrazon
$CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5$ $\vert \qquad \vert$ $CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5$	⟶	$CH_3.C{=}N\diagdown$ $\vert \qquad NC_6H_5$ $CH_3.C{=}N\diagup$	Diacetylosotriazon oder n-Phenyldimethylosotriazol
$CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5$ $\vert$ $CH_3.C{=}N{-}OH$	⟶		
$CH_3.CO + NH_2NHC_6H_5$ $\vert$ $CH{=}CHOH$	⟶	$CH_3.C{=}N\diagdown$ $\vert \qquad NC_6H_5$ $CH{=}CH\diagup$	1-Phenyl-3-methylpyrazol
	⟶	$CH{=}N\diagdown$ $\vert \qquad NC_6H_5$ $CH{=}C\diagup$ $\diagdown CH_3$	1-Phenyl-5-methylpyrazol

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_2-CO\diagdown CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{+ NH_2NHC_6H_5} \begin{matrix} CH_3.C{=\!=}N\diagdown \\ | \quad\quad NC_6H_5 \\ CH{=}C\diagup \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$ 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol

$$\begin{matrix} CH_2-CO\diagup CH_3 \\ | \\ CH_2-CO\diagdown CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{+ NH_2NHC_6H_5} \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ CH{=}C\diagdown \\ | \quad\quad N-NHC_6H_5 \\ CH{=}C\diagup \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$ n-Anilido-α-dimethyl-pyrrol

Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Diazobenzolperbromid $C_6H_5NBr.NBr_2$ wurde früher bei den Diazoverbindungen besprochen (S. 88).

Thionylphenylhydrazon $C_6H_5NH.N{=}SO$, Schmp. 105°, bildet schwefelgelbe Prismen. Es wird ähnlich wie die *Thionylalkylamine* (I, 169) und die *Thionylaniline* (S. 66) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin erhalten. Alle Phenylhydrazine mit freier Amidogruppe geben mit Thionylchlorid: Thionylphenylhydrazone (B. **27**, 2549). In glatter Reaction bildet sich Thionylphenylhydrazon bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin. Ferner entsteht das Thionylphenylhydrazon aus der **Phenylhydrazinsulfinsäure** $C_6H_5NH.NH.SOOH$, dem Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin, bei gelindem Erwärmen (B. **23**, 474). Mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden setzt sich das Thionylphenylhydrazon um in *Diazobenzolchlorid*, indem es reagirt, als ob es *Diazobenzolsulfoxyl* (S. 88) $C_6H_5N{=}N.S(OH)$ wäre (A. **270**, 114). Man kann den Verlauf der Reaction auch so auffassen, dass zunächst aus dem Thionylphenylhydrazon und den Säurechloriden unter Lösung der doppelten N=S Bindung unbeständige Additionsproducte entstehen, die bei der Spaltung Diazobenzolchlorid liefern.

Phenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_5NH.NHSO_3H$. Das Kaliumsalz entsteht bei der Reduction des benzolazosulfosauren Kaliums (S. 88) mit schwefliger Säure oder Monoalkalisulfit. Ueber das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Mineralsäuren und die Rolle, die es in der Geschichte der Entdeckung des Phenylhydrazins spielt, s. S. 105.

Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, Schmp. 148—150° unter Zersetzung, entsteht aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid in Aether und aus Diazobenzolsalzlösung mit SO_2 (S. 105) (B. **20**, 1238).

Ueber die Einwirkung von PCl_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, $AsCl_3$, BCl_3, $SiCl_4$ auf Phenylhydrazin s. A. **270**, 123.

Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Die Einführung von Carbonsäureresten der verschiedensten Art in Phenylhydrazin lässt sich ebenso leicht und meist auf dieselbe Weise bewirken, wie bei dem Anilin. Das Gebiet der so aus dem Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen steht an Umfang dem Gebiet der Carbonsäureabkömmlinge des Anilins kaum nach, es in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertreffend.

Die Säurehydrazide und die Hydrazidosäuren haben sich ebenso wie die Phenylhydrazone zur Bildung heterocyclischer Verbindungen besonders befähigt erwiesen. Nach jeder Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen des Phenylhydrazins werden die wich-

tigsten Heteroringbildungen übersichtlich zusammengestellt, die später in dem Abschnitt „Heterocyclische Verbindungen“ in anderem Zusammenhang abgehandelt werden.

Die *Amidrazone* und *Formazylverbindungen* werden im Anschluss an die einfacheren Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins abgehandelt.

Fettsäureabkömmlinge. Die Fettsäurereste treten leicht in die Amidogruppe des Phenylhydrazins ein unter Bildung von symm. oder β-Acidylverbindungen. Zur Darstellung der unsymmetrischen oder α-Acidylverbindungen behandelt man 1) Natriumphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Säureanhydriden (B. **22**, R. 664); 2) β-Acetphenylhydrazin mit geeigneten Chlorverbindungen und spaltet alsdann die β-Acetgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ab, wodurch die in α-Stellung getretene Gruppe nicht angegriffen wird (B. **26**, 945).

Zur Unterscheidung von asym. und sym. Phenylhydraziden kann man dieselben mit Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure behandeln, wodurch die asym. Verbindungen nicht gefärbt werden, während die sym. Verbindungen rothe bis blauviolette Färbungen geben (B. **27**, 2965, Bülow-sche Reaction).

Sym. **Formylphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NH.CHO$, Schmp. 145°, aus Ameisensäure und Phenylhydrazin (B. **27**, 1522).

Asym. oder α-**Acetphenylhydrazid** $C_6H_5N(COCH_3)NH_2$, Schmp. 124°, aus $\alpha\beta$-Diacetphenylhydrazin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **27**, 2964). Sym. oder β-**Acetphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NHCOCH_3$, Schmp. 128°, aus Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (A. **190**, 129). $\alpha\beta$-**Diacetphenylhydrazid** $C_6H_5N(CO.CH_3)NHCOCH_3$, Schmp. 106°, aus Kaliumphenylhydrazin in Aether mit Acetylchlorid (B. **20**, 47).

Heteroringbildungen der Fettsäurephenylhydrazidabkömmlinge: Erhitzt man das sym. Formylphenylhydrazid mit Formamid, so entsteht n-*Phenyltriazol* (B. **27**, R. 801). Ebenfalls ein Ameisensäureabkömmling des Phenylhydrazins ist das n-*Diphenylisodihydrotetrazin*, welches bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenylhydrazin entsteht (vgl. die Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf primäre Amine: I, 233 und II, 69, Isonitrile oder Carbylamine).

Aus den symm. oder β-Acidylphenylhydraziden entstehen mit Phosgen, Thiophosgen und Isocyanphenylchlorid heterocyclische Verbindungen: *Oxybiazolinderivate* (B. **26**, 2870), die man auch als Kohlensäureabkömmlinge auffassen kann.

Ausgangsstoff	Reagens	Produkt	Name
$C_6H_5NH.NHCHO$	$\xrightarrow{H.CONH_2}$	C_6H_5N—N$\searrow$CH / CH=N$\nearrow$	n-Phenyltriazol
$C_6H_5NH.NH_2$	$\xrightarrow[KOH]{HCCl_3}$	C_6H_5N—N=CH / CH=N—NC_6H_5	n-Diphenylisodihydrotetrazin
$C_6H_5NH.NH.COCH_3$	$\xrightarrow{COCl_2}$	C_6H_5N—N$\searrow$C.CH_3 / CO—O$\nearrow$	n-Phenyl-c-methyl-oxybiazolon
	$\xrightarrow{CSCl_2}$	C_6H_5N—N$\searrow$C.CH_3 / CS—O$\nearrow$	n-Phenyl-c-methyl-thiooxybiazolin
	$\xrightarrow{C_6H_5N:CCl_2}$	C_6H_5N—N$\searrow$C.CH_3 / C_6H_5N:C—O$\nearrow$	n-Phenyl-c-methyl-phenylimido-oxybiazolin.

Alkoholsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins. Sym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, Schmp. 158°, entsteht durch vorsichtige Reduction von Phenylhydrazonglyoxylsäure (I, 351) und aus ihrem Ester, dem Einwirkungsproduct von Chloressigester auf Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (B. **28**, 1230). Asym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5N(NH_2).CH_2CO_2H$, Schmp. 167°, wird aus ihrem flüssigen Aethylester, dem Reductionsproduct von *Nitrosophenylglycinester* $C_6H_5N(NO).CH_2CO_2C_2H_5$ durch vorsichtiges Verseifen erhalten (B. **28**, 1223).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazidosäuren. Mit Formamid condensirt sich der asym. Phenylhydrazidoessigsäureester zu *Phenylketodihydro-a-triazin*. In ähnlicher Weise erhält man aus asym. **Anilidoessigsäure-α-phenylhydrazid** $C_6H_5N(NH_2)CO.CH_2NHC_6H_5$ mit krystallisirter Ameisensäure n-*Diphenylketodihydro-α-triazin* (s. u.).

Die den β-Oxysäuren entsprechenden meist sym. Phenylhydrazidosäuren erhält man aus den β-Halogenfettsäuren mit Phenylhydrazin oder durch Addition von Phenylhydrazin an αβ-ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure und Crotonsäure. Diese β-Phenylhydrazidosäuren zeigen so leicht Lactazambildung (I, 357), dass sie meist nicht isolirt werden konnten (s. u.). Die β-Chlorbuttersäure gibt mit Phenylhydrazin die asym. **β-Phenylhydrazidobuttersäure** $C_6H_5.N(NH_2).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, Schmp. 111° (J. pr. Ch. **45**, 87), die ebenfalls das Lactazam bildet.

1. $C_6H_5N.NH_2$ / $CH_2.COOC_2H_5$ —HCONH₂→ $C_6H_5N—N{=}CH$ / $CH_2—CO—NH$ n-Phenylketodihydro-α-triazin

2. $C_6H_5N.NH_2$ / $CO.CH_2.NHC_6H_5$ —HCOOH→ $C_6H_5.N—N{=}CH$ / $CO—CH_2—NC_6H_5$ n-Diphenylketodihydro-α-triazin

3. $C_6H_5NHNH_2$ —{ $ClCH_2CH_2.CO_2H$ / $CH_2{=}CHCO_2H$ }→ $C_6H_5N—NH$ / $CO—CH_2—CH_2$ 1-Phenyl-5-pyrazolidon

4. $C_6H_5NH.NH_2 + CH_3CH{:}CHCO_2H$ → $C_6H_5N—NH$ / $CO—CH_2—CH.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

5. $C_6H_5N—NH_2$ / $CH_3CH—CH_2—CO_2H$ → $C_6H_5N—NH$ / $CH_3CH—CH_2—CO$ 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon.

Hydrazinabkömmlinge der Monoketonsäuren. Die α-, β- und γ-Ketoncarbonsäureester reagiren mit Phenylhydrazin wie die Ketone unter Phenylhydrazonbildung. Auch die Phenylhydrazone von freien α- und γ-Ketoncarbonsäuren sind bekannt. Die Phenylhydrazone der α-, β- und γ-Ketoncarbonsäureester lassen sich mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure in Indolabkömmlinge umwandeln (vgl. die Indolbildung der Ketonphenylhydrazone (S. 110). Die Phenylhydrazone der β- und γ-Ketoncarbonsäureester und der freien γ-Ketoncarbonsäuren zeigen leicht Lactazambildung. Das **Laevulinsäurephenylhydrazon** (I, 375) gibt 3-*Methylphenylpyridazolon* (I, 375) oder 1-*Phenyl-3-methylpyridazinon* (s. d.). Das **Acetessigesterphenylhydrazon** $C_6H_5NH.N{=}C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 50°, dargestellt durch Eintragen von Acetessigester in Phenylhydrazin (B. **27**, R. 793), liefert freiwillig das 1-*Phenyl-3-methyl-pyrazolon* (s. d.), dagegen mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure das 1-*Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazonketonsäuren.

1. *Indol*condensation: s. S. 110.

2. *Lactazam*bildung:

$C_6H_5.NH—N$ / $CO_2H.CH_2.CH_2.C.CH_3$ ⟶ C_6H_5N —— N / $CO.CH_2.CH_2C.CH_3$ 1-Phenyl-3-methylpyridazinon

$C_6H_5.NH—N$ / $CO_2C_2H_5CH_2.C.CH_3$ ⟶ C_6H_5N —— N / $CO.CH_2.C.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon

3. *Pyrazol*bildung:

$C_6H_5.NH—N$ / $COOC_2H_5.CH_2.C\ CH_3$ ⟶ C_6H_5N — N / C_2H_5OC —$CH.C.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-aethoxy-pyrazol.

Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure. Sättigt man eine wässerige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure, so entsteht **phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NH.NH.COONH_3NHC_6H_5$, eine weisse Krystallmasse (A. **190**, 123). **Phenylcarbazinsäureaethylester** $C_6H_5NHNHCOOC_2H_5$, Schmp. 86°, entsteht durch Einwirkung von $Cl.CO_2C_2H_5$ auf eine ätherische Phenylhydrazinlösung. Auf 240° erhitzt geht er unter Abspaltung von Alkohol in *Diphenylurazin* über (A. **263**, 278; B. **26**, R. 20).

Phenylsemicarbazid $C_6H_5NHNHCONH_2$, Schmp. 172°, aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (A. **190**, 113) oder durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff oder Urethan. Beim Erhitzen geht es in Phenylurazol und Diphenylurazin über unter Bildung von CO, CO_2, NH_3 und Benzol (B. **21**, 1224). Phenylsemicarbazid setzt sich mit $COCl_2$, $CSCl_2$ und $C_6H_5NCCl_2$ um zu *Oxybiazolon*verbindungen (B. **26**, 2870), wie das sym. Acetphenylhydrazin (s. d.).

Diphenylcarbazid $(C_6H_5NH.NH)_2CO$, Schmp. 151°, wird durch Erhitzen von Urethan mit Phenylhydrazin (B. **20**, 3372) erhalten.

Cyclische Ureïde: *Phenylurazol* bildet sich durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, oder von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Harnstoff, oder von Biuret mit Phenylhydrazin.

Diphenylurazin entsteht beim Erhitzen von Phenylcarbazinsäureaethylester und von Phenylsemicarbazid (A. **263**, 582).

1-*Phenyl*-3-*methyl*-5-*triazolon*, aus Acetylurethan mit Phenylhydrazin (B. **22**, R. 737).

$C_6H_5NH.NH_2 + NH_2CONH_2$ ⟶ C_6H_5N—CO / NH—CO >NH Phenylurazol

$C_6H_5NH.NHCOOC_2H_5$ ⟶ C_6H_5N—NH—CO
$C_6H_5NH.NHCONH_2$ ⟶ CO—NH—NC_6H_5 Diphenylurazin

$C_6H_5NH.NH_2 + NH<^{COOC_2H_5}_{COCH_3}$ ⟶ C_6H_5N—CO>NH / N=C<CH_3 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon.

Phenylhydrazinderivate der Thiokohlensäure. Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit CS_2, so entsteht **phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NH.NH.CSSNH_3NHC_6H_5$, Schmp. 96°. Aus der Lösung der Salze der **Phenylsulfocarbazinsäure** scheiden Mineralsäuren die freie Säure in feinen, glänzenden Blättchen ab, die sich leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiren (A. **190**, 114). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure mit $COCl_2$, CS_2 oder Aethylenbromid, so entstehen n-*Phenylthiobiazolonsulfhydrat*, n-*Phenyldithiobiazolinsulfhydrat* oder n-*Phenylpentahydrodiazthin* (B. **27**, 2516).

Phenylsulfosemicarbazid $C_6H_5NH.NH.CSNH_2$, Schmp. 200°, entsteht aus Phenylhydrazinrhodanat bei 160—170°. Mit Salzsäure auf 130° erhitzt geht das Phenylsulfosemicarbazid in *Sulfocarbizin* oder **Benzodiazthin** (s. d.) über (B. **27**, 871).

Diphenylsulfocarbazid $(C_6H_5NH.NH.)_2CS$, Schmp. 150°, bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110°.

Diphenylsulfocarbazon $C_6H_5N{=}N.CSNH.NHC_6H_5$, blauschwarze Krystalle, entsteht bei kurz andauerndem Kochen von Diphenylsulfocarbazid mit mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge.

Diphenylsulfocarbodiazon $(C_6H_5N{=}N)_2CS$, aus Diphenylsulfocarbazon durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat, bildet rothe Nädelchen (A. **212**, 316).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinthiokohlensäurederivate:

$$C_6H_5NH.NH.CSSK \begin{cases} \xrightarrow{COCl_2} \begin{array}{l} C_6H_5N{-}N \\ CO{-}S \end{array} > C.SH & \text{n-Phenylthiobiazolonsulfhydrat} \\ \xrightarrow{CS_2} \begin{array}{l} C_6H_5N{-}N \\ CS{-}S \end{array} > C.SH & \text{n-Phenylthiobiazolinsulfhydrat} \\ \xrightarrow{CH_2Br.CH_2Br} \begin{array}{l} C_6H_5N{-}NH{-}CS \\ CH_2{-}CH_2{-}S \end{array} & \text{n-Phenylpentahydrodiazthin} \end{cases}$$

$$C_6H_5NH.NH.CSNH_2 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4 \begin{array}{l} NH{-}N \\ S{-}CH \end{array} \quad \text{Phenylsulfocarbizin Benzodiazthin}$$

Phenylhydrazinderivate des Guanidins. Als Phenylhydrazinderivat des *Biguanids* (I, 405) ist das leicht zersetzliche **Anilbiguanid** $C_6H_5NH.NH.C{:}(NH).NH.C{:}(NH).NH_2$ zu betrachten, welches aus Cyanamid und Phenylhydrazinchlorid in alkoholischer Lösung entsteht. Beim Erwärmen mit Cyanamid geht das Anilbiguanid in *Phenylguanazol* (s. d.) über, das sich aus *Dicyandiamid* (I, 405) mit Phenylhydrazin bildet (B. **24**, R. 649):

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH{-}NH{-}C{=}NH \\ \overset{NH_2}{NH} > C{-}{-}{-}NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5N{-}NH{-}C{=}NH \\ NH{=}C{-}{-}{-}NH \end{array} \quad \text{n-Phenylguanazol.}$$

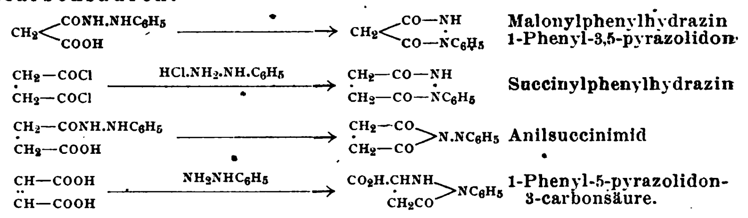
Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren. Der *Oxanilsäure* und dem *Oxanilid* entsprechen **Oxalphenylhydrazilsäure** $C_6H_5NH.NH.CO.CO_2H$, Schmp. 110°, (A. 236, 197) und das **Oxalphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2$, Schmp. 278°.

Von der *Malonsäure* leiten sich die folgenden Phenylhydrazinabkömmlinge ab: **Malonestersäurephenylhydrazid, Malonphenylhydrazilsäureester** $C_6H_5NH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5$, Schmp. 90°, aus dem entsprechenden Malonestersäurechlorid mit Phenylhydrazin. Die Verbindung löst sich leicht in Kalilauge, und aus der Lösung fällt Salzsäure das **Malonylphenylhydrazin**, 1-*Phenyl*-3,5-*pyrazolidon* (Formel S. 116). **Malonylphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2CH_2$, Schmp. 187°, aus Malonsäureamid und Phenylhydrazin bei 200° (B. **25**, 1505).

Von der *Aethylenbernsteinsäure* sind die entsprechenden Verbindungen wie von der Malonsäure bekannt. **Bernsteinphenylhydrazilsäure, Bernsteinphenylhydrazilsäureester**, Schmp. 107°, **Succinylphenylhydrazin** (I, 441), aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. **26**, 2181). **Succinyldiphenylhydrazid** $(CH_2CO.NH.NHC_6H_5)_2$, Schmp. 209° (B. **21**, 2462). Dazu kommt das **Anilsuccinimid** (I, 441).

Phenyhydrazinderivate von Olefindicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren. Maleïnsäureanhydrid liefert mit Phenylhydrazin das **Maleïnphenylhydrazil**. Kocht man Maleïnsäure oder Fumarsäure in Wasser gelöst mit überschüssigem Phenylhydrazin, so addirt es sich wie an Acryl- oder Crotonsäure (S. 113) und nach der Addition findet Lactazambildung statt (B. **26**, 117), es entsteht 1-*Phenyl*-5-*pyrazolidon*-3-*carbonsäure* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinderivate von Dicarbonsäuren:



Hydrazidine oder Amidrazone. Azidine oder Formazylverbindungen.

Im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate der Carbonsäuren sind zwei Klassen von Verbindungen abzuhandeln, die zu den Amidinen gehören. Die Hydrazidine sind Amidine, deren Imidogruppe durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt ist, bei den Azidinen ist ausserdem die Amidogruppe durch die Azophenylgruppe vertreten:

$CH_3C\langle^{NH_2}_{NH}$	$CH_3C\langle^{NH_2}_{N.NHC_6H_5}$	$HC\langle^{NH_2}_{NH}$	$HC\langle^{N=NC_6H_5}_{N-NHC_6H_5}$
Acetamidin	Aethenylphenyl-hydrazidin	Formamidin	Formazidin Formazylwasserstoff.

A. **Hydrazidine** oder **Amidrazone**. **Aethenylphenylhydrazidin** $CH_3C\langle^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$. Das Chlorhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidoäther (B. **17**, 2002). **Cyanamidrazon** oder **Dicyanphenylhydrazin** $NC-C\langle^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$, Schmp. 160° unter Zers., und **Diamidrazon** (B. **26**, 2783 Anm.) oder **Cyanphenylhydrazin** $^{C_6H_5.NH.N}_{NH_2}\rangle C-C\langle^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$, Schmp. 225°, entstehen durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin. Die Constitution des Cyanamidrazons folgt aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Flaveanwasserstoff* $NC-C\langle^{S}_{NH_2}$, die Constitution des Diamidrazons aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Rubeanwasserstoff* $^{S}_{NH_2}\rangle C-C\langle^{S}_{NH_2}$ (I, 430) und auf Oxaldiamidoxim $^{HON}_{NH_2}\rangle C-C\langle^{NOH}_{NH_2}$ (B. **26**, 2385).

Acetylamidrazon $CH_3CO.C\langle^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$, Schmp. 182°, entsteht aus dem Formazylmethylketon durch Reduction mit Schwefelammonium (B. **26**, 2783).

Heteroringbildungen bei Amidrazonen. Die Amidrazone condensiren sich mit Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden zu heterocyclischen Verbindungen der *Triazol*gruppe (s. d.). Mit salpetriger Säure gehen die Amidrazone in *Tetrazol*körper (s. d.) über. Cyanamidrazon gibt mit Essigsäuranhydrid: n-*Phenyl*-3-*cyan*-5-*methyltriazol* mit salpetriger Säure: n-*Phenyl*-3-*cyantetrazol*:

$$^{C_6H_5NH.N}_{NH_2}\rangle C.CN \xrightarrow{CH_3COOH} {}^{C_6H_5N-N}_{CH_3C=N}\rangle C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol}$$

$$^{C_6H_5NH.N}_{NH_2}\rangle C.CN \xrightarrow{N_2O_3} {}^{C_6H_5N-N}_{N=N}\rangle C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyan-tetrazol.}$$

B. **Formazylverbindungen** entstehen 1) aus Phenyhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung; 2) aus Phenylhydrazin

und Phenylhydraziden, wobei sich das zunächst entstandene Hydrazonhydrazid, unter dem Einfluss von Phenylhydrazin, mit Verlust von zwei Wasserstoffatomen oxydirt; 3) aus den den Imidchloriden entsprechenden Phenylhydrazonchloriden mit Phenylhydrazin (B. **27**, 320).

Formazylwasserstoff $HC{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, Schmp. 116°, wird aus Formazylcarbonsäure (I, 431) beim Schmelzen für sich oder beim Kochen mit alkoholischem Kali erhalten.

Formazylmethylketon $CH_3.CO.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, Schmp. 134°, entsteht aus Aceton, Acetessigester, Brenztraubenaldehydrazon und Benzolazoacetylaceton mit Diazobenzol (B. **25**, 3211).

Formazylcarbonsäure $CO_2H.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, Schmp. 162°, wird durch Verseifen des **Formazylcarbonsäureaethylesters**, Schmp. 117°, erhalten, der sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester, Oxalessigester (B. **25**, 3456) oder auf Phenylhydrazonmesoxalestersäure bildet. **Diformazyl** $^{C_6H_5N:N}_{C_6H_5NH.N}{>}C.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, Schmp. 226°, grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, entsteht aus Lävulinsäure, aus Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure und aus Dioxyweinsäureosazon mit Diazobenzol.

Formazylazobenzol, Phenylazoformazyl $(C_6H_5N{=}N)_2C{=}N.NHC_6H_5$, Schmp. 162°, aus Formazylcarbonsäure oder Glyoxylsäurephenylhydrazon und Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung (B. **25**, 3457).

H e t e r o r i n g b i l d u n g e n b e i F o r m a z y l v e r b i n d u n g e n. Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bilden die Formazylverbindungen unter Abspaltung von Anilin *Phentriazin*derivate: Formazylcarbonsäureester gibt *α-Phentriazin* (s. d.). Durch Oxydation geben die Formazylverbindungen Tetrazoliumverbindungen: aus Formazylwasserstoff wird n-*Diphenyltetrazoliumhydroxyd* erhalten:

$$^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}{>}C.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_6H_4{<}^{N{=}N}_{N{=}CH} \quad \alpha\text{-Phentriazin}$$

$$^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}{>}C.H \xrightarrow{O} {}^{C_6H_5{-}N(OH):N}_{C_6H_5{-}N{-}N}{>}CH \quad \text{n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd}$$

15. Phenylnitrosohydrazin $C_6H_5N{<}^{NO}_{NH_2}$ oder $C_6H_5NHNHNO$, gelbbraune krystallinische Flocken, die leicht in Diazobenzolimid (S. 96) übergehen (A. **190**, 89).

16a. Tetrazone, die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2{-}N{=}N{-}NH_2$ ableiten, entstehen aus den asym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazinen durch Oxydation mit HgO in alkoh. oder ätherischer Lösung, oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:

$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + 2O = C_6H_5.N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden. **Dimethyldiphenyltetrazon** $C_6H_5.N(CH_3)N_2.N(CH_3)C_6H_5$, schmilzt bei 133°. **Diaethyldiphenyltetrazon** schmilzt bei 108° (A. **252**, 281). **Tetraphenyltetrazon** $(C_6H_5)_2N.N_2.N(C_6H_5)_2$, aus α-Diphenylhydrazin, schmilzt bei 123° und wird durch conc. Säuren blau gefärbt. Die Tetrazone erinnern an die Osotetrazone (I, 322).

16b. Hydrotetrazone, die sich vom hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2.NH.NH.NH_2$ ableiten, wurden durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen erhalten (B. **26**, R. 55; **27**, 2920), z. B. aus **Benzalphenylhydrazon** die Verbindung $^{C_6H_5.CH:N.NC_6H_5}_{C_6H_5.CH:N.NC_6H_5}$.

17. Buzylen- oder Diazohydrazoverbindungen. In dem **Hippurylphenylbuzylen** $C_6H_5N{=}N{-}NH{-}NHCO.CH_2NHCOC_6H_5$, Schmp. 84°, liegt ein Hippursäure-Abkömmling des noch unbekannten Stickstoffwasserstoffs: *Buzylen* $NH{=}N{-}NH{-}NH_2$ vor (B. **26**, 1268). Es entsteht aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat.

4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen.

An die aromatischen Stickstoffverbindungen reihen sich die Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuths, Bors und Siliciums und Zinns. Zur Gewinnung derartiger Körper dienen in erster Linie die Chloride der genannten Elemente, die sich 1) mit Benzol in der Glühhitze unter Abspaltung von Salzsäure, 2) mit Benzol und Aluminiumchlorid, 3) mit Quecksilberdiphenyl, 4) mit Natrium und Chlorbenzol oder Brombenzol umsetzen. Sie entstehen 5) aus Legirungen der Elemente mit Alkalimetallen und Halogenbenzolen.

Phenylphosphorverbindungen. Die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Vereinigung des Phenylrestes mit Phosphor entgegenstellten, gelang Michaelis 1876 durch Darstellung des Phosphenylchlorides, des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Phosphenylverbindungen (A. **181**, 265). Einige Phosphenylverbindungen entsprechen in der Zusammensetzung bekannten aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen, woran die Namen der betreffenden Phosphenylverbindungen erinnern:

Anilin	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5PH_2$	Phenylphosphin
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5PO_2$	Phosphinobenzol
Azobenzol	$C_6H_5N{:}NC_6H_5$	$C_6H_5.P{:}PC_6H_5$	Phosphobenzol.

Phenylphosphin, *Phosphanilin* $C_6H_5PH_2$, Sdep. 160°, entsteht aus Phosphenylchlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoff und dann mit Alkohol. Es ist eine widerlich riechende Flüssigkeit. An der Luft oxydirt sich Phenylphosphin zu **Phosphenyloxyd** $C_6H_5PH_2O$, eine in Wasser lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu **Phenylphosphoniumjodid** $C_6H_5PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$, Sdep. 225° (corr.), spec. Gew. 1,319 (29°), bildet eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Es entsteht 1) beim Durchleiten von C_6H_6 und PCl_3 durch rothglühende Röhren (A. **181**, 280); beim Erhitzen 2) von Quecksilberdiphenyl mit PCl_3, 3) von Benzol mit PCl_3 und Aluminiumchlorid. Mit Hilfe der letzteren Reaction wurde der Chlorphosphinrest auch in *Dimethylanilin* (B. **21**, 1497) und in *Phenolalkyläther* eingeführt (B. **27**, 2559). Das Phosphenylchlorid verbindet sich mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel zu **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5PCl_4$, Schmp. 73°, **Phosphenyloxychlorid** $C_6H_5PCl_2O$, Sdep. 258° und **Phosphenylsulfochlorid**, Sdep. 205° (130 mm). Das Phosphenylchlorid geht mit Wasser in **phosphenylige Säure** $C_6H_5PHO.OH$. Schmp. 70°, das Phosphenyltetrachlorid in **Phosphenylsäure** $C_6H_5PO(OH)_2$, Schmp. 150°, über.

Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$, Schmp. 100°, aus Phosphenyloxychlorid und phosphenyliger Säure (B. **25**, 1747), **Phosphobenzol** $C_6H_5P{:}PC_6H_5$, Schmp. 150°, aus Phosphenylchlorid und Phenylphosphin (B. **10**, 812).

Diphenylphosphinchlorid $(C_6H_5)_2PCl$, Sdep. 320°, aus Phosphenylchlorid allein bei 280°, mit Quecksilberdiphenyl bei 220° (B. **21**, 1505). Es liefert

mit Phenol: **Phenoxyldiphenylphosphin** $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, Sdep. 265—270° (62 mm) (B. **18**, 2118), mit verd. Natronlauge: **Diphenylphosphin** $(C_6H_5)_2PH$, Sdep. 280° und **Diphenylphosphinsäure** $(C_6H_5)_2POOH$, Schmp. 190° (B. **15**, 801).

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, Schmp. 75°, Sdep. gegen 360°, entsteht aus Brombenzol und Phosphenylchlorid oder Phosphortrichlorid mit Natrium (B. **18**, R. 562). Es verbindet sich mit Brom zu **Triphenylphosphinbromid** $(C_6H_5)_3PBr_2$, das mit Natronlauge gekocht in **Triphenylphosphindihydroxyd** $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ verwandelt wird; letzteres geht bei 100° in das **Triphenylphosphinoxyd** $(C_6H_5)_3PO$, Schmp. 143°, Sdep. üb. 360° über.

Das **Triphenylphosphinoxyd** $(C_6H_5)_3PO$ ist isomer mit **Phenoxyldiphenylphosphin** $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, beide Verbindungen liefern bei der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (I, 15) auf die einfachen Molekularformeln stimmende Werthe. In dem Triphenylphosphinoxyd ist daher der Phosphor fünfwerthig, in dem Phenoxyldiphenylphosphin dreiwerthig (Michaelis und La Coste, B. **18**, 2118).

Phenylarsenverbindungen. Durch ähnliche Reactionen, wie sie zur Gewinnung der Phenylsubstitutionsproducte des Phosphorchlorürs angewendet wurden, hat man: **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5AsCl_2$, **Diphenylarsenchlorür** $(C_6H_5)_2AsCl$, **Triphenylarsin** $(C_6H_5)_3As$, **Arsenobenzol** $C_6H_5As:AsC_6H_5$ dargestellt (A. **201**, 191; **207**, 195; **270**, 139; B. **19**, 1031; **25**, 1521; **27**, 263).

Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$, Schmp. 48°, entsteht durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von 40 g Chlorbenzol und 40 g Antimonchlorür in Benzol (A. **233**, 43).

Wismuthtriphenyl $(C_6H_5)_3Bi$, Schmp. 78°, aus Wismuthnatrium und Brombenzol (A. **251**, 324).

Phenylborverbindungen. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid entsteht **Phenylborchlorid** $C_6H_5BCl_2$, Schmp. 0°, Sdep. 175° und **Diphenylborchlorid** $(C_6H_5)_2BCl$, Sdep. 271° (B. **27**, 244).

Phenylsiliciumverbindungen. Durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 300° entsteht **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5SiCl_3$, Sdep. 197° (Ladenburg, A. **173**, 151). Mit Wasser liefert es die **Silicobenzoësäure** C_6H_5SiOOH, Schmp. 92°, mit Alkohol den **Orthosilicobenzoësäureester** $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, Sdep. 137°. **Siliciumphenyltriaethyl** $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, flüssig, Sdep. 230°, entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylsiliciumchlorid.

Siliciumtetraphenyl $(C_6H_5)_4Si$, Schmp. 228°, Sdep. über 300°, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol erhalten (B. **19**, 1012).

Phenylzinnverbindungen. Behandelt man Zinnchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht **Zinndiphenylchlorid** $(C_6H_5)_2SnCl_2$, Schmp. 42° (A. **194**, 145).

Zinntetraphenyl $(C_6H_5)_4Sn$, Schmp. 226°, Sdep über 420°, aus Zinnnatrium und Brombenzol (B. **22**, 2917).

5. Phenylmetallverbindungen (I, 180).

Man hat die Phenylgruppe mit Magnesium, Quecksilber und Blei vereinigt.

Magnesiumdiphenyl $(C_6H_5)_2Mg$, ein leichtes, weisslich gelbes Pulver, leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Aether. Es entsteht beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver und etwas Essigester auf 180—185° (A. **282**, 320).

Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$, Schmp. 120°, entsteht durch Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam (Otto und Dreher, A. **154**, 93); Zusatz von Essigäther erleichtert die Reaction. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene entstehen Haloïdverbindungen, wie **Quecksilberphenylchlorid** C_6H_5HgCl, Schmp. 250°, **Quecksilberphenylbromid** C_6H_5HgBr, Schmp. 275°, **Quecksilberphenyljodid** C_6H_5HgJ, Schmp. 265°. **Quecksilberphenyloxydhydrat** C_6H_5HgOH entsteht aus dem Chlorid mit Silberoxyd und Alkohol (J. pr. Ch. [2] **1**, 186).

Quecksilberdialphyle: A. **173**, 162; B. **14**, 2112; **17**, 2374; **20**, 1719; **22**, 1220 u. a. m.

Bleitetraphenyl $(C_6H_5)_4Pb$, Schmp. 224°, aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigester (B. **20**, 3331).

6. Sulfosäuren.

Die leichte Bildung von Sulfosäuren zeichnet die aromatischen Kohlenwasserstoffe vor den aliphatischen Verbindungen in ähnlichem Maasse aus, wie die leichte Bildung von Nitroverbindungen. Man nennt das Einführen von Sulfogruppen an Stelle aromatischer Wasserstoffatome das „*Sulfuriren*“ oder „*Sulfiren*“ einer Verbindung.

Bildungsweisen. 1) Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, wie auch anderer Benzolderivate, entstehen sehr leicht beim Mengen oder Erwärmen derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure. Es gelingt auf diese Weise drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern zu verbinden:

$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

2) Durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure $Cl.SO_2OH$, wobei unter guter Kühlung hauptsächlich Sulfosäurechloride entstehen (B. **12**, 1848; **18**, 2172). Die Reaction verläuft alsdann in folgender Art (B. **22**, R. 739):

$$C_6H_6 + ClSO_2OH = C_6H_5SO_2OH + HCl$$
$$C_6H_5SO_2OH + ClSO_2OH = C_6H_5SO_2Cl + SO_4H_2.$$

Als Nebenproducte entstehen Sulfone (S. 126).

3) Aus Diazoamidoverbindungen durch Kochen mit schwefliger Säure (S. 96).

4) Durch Oxydation von Thiophenolen (S. 144), eine Reaction, die beweist, dass das Schwefelatom der Sulfogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist (vgl. Mercaptane I, 148).

5) Durch Oxydation von Sulfinsäuren (S. 125).

Eigenschaften und Umwandlungen. Viele aromatische Sulfosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Man kann sie dann in Form ihrer Natriumsalze aus wässeriger Lösung mit Kochsalz ausscheiden: *Aussalzen* (B. **28**, 91).

Die Leichtlöslichkeit der Sulfosäuren im Verein mit der Leichtigkeit ihrer Bildung findet eine technisch wichtige Verwendung zur Umwandlung in Wasser unlöslicher aromatischer Farbstoffe in ihre in Wasser löslichen Sulfosäuren.

1) Aus den Alkalisalzen erhält man mit $POCl_3$ und PCl_5, aus den Säuren mit PCl_5 die Chloride, aus diesen die Amide, Ester u. s. w., wie bei den Alkylsulfosäuren (I, 152). Die Ester der Sulfosäuren setzen sich mit Alkohol bei 140—150° unter Aetherbildung um (I, 137). Die gut krystallisirenden, beständigen Sulfosäureamide werden häufig bereitet, um eine Sulfosäure zu kennzeichnen.

2) Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, neben Sulfonen:

$$C_6H_5.SO_3H = C_6H_6 + SO_3.$$

Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180°; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfosäure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (B. **16**, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung durch Leiten von überhitztem Wasserdampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure (S. 35) bewirkt (B. **19**, 92).

3) In den Sulfochloriden kann man durch PCl_5 die SO_2Cl-Gruppe durch Chlor ersetzen. Auch durch freies Chlor und Brom ist bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch Cl oder Br verdrängt worden (B. **16**, 617).

4) Bei der Behandlung mancher Sulfosäuren mit conc. Salpetersäure ist die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt worden.

5) Durch Einwirkung von Natriumamid NH_2Na auf benzolsulfosaure Salze entstehen Amidoverbindungen (B. **19**, 903):

$$C_6H_5.SO_3Na + NH_2Na = C_6H_5.NH_2 + SO_3Na_2.$$

6) Die Sulfosäuren der Alkylbenzole, öfter in Form ihrer Sulfamide angewendet, liefern bei der Oxydation Sulfocarbonsäuren. Technisch wichtig ist die Oxydation von o-Toluolsulfamid zu dem *Sulfinid* der o-*Sulfobenzoësäure* (s. d.), genannt Saccharin.

7) Die Chloride der aromatischen Sulfosäuren gehen bei Reduction in Thiophenole über:

$$C_6H_5SO_2Cl + 6H = C_6H_5SH + 2H_2O + HCl.$$

Wie die Oxydation der Thiophenole zu Sulfosäuren beweist auch diese Reaction, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar verbunden ist.

8) Durch Kochen mit Alkalien werden die Sulfosäuren nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole, eine Reaction, die zur technischen Gewinnung des Resorcins (S. 148) und anderer Phenole dient:

$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

9) Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelbem Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2,$$

die sich zu den Carbonsäuren verseifen lassen. Diese Reaction dient zur Synthese von aromatischen Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen.

10) Durch Verschmelzen mit Natriumformiat erhält man aus den sulfonsauren Alkalisalzen ebenfalls carbonsaure Salze.

Monosulfosäuren. Benzolsulfosäure, [*Benzensulfosäure*] $C_6H_5SO_3H$, Schmp. 50°, krystallisirt aus Wasser, in dem sie sich ungemein leicht löst, in wasserhaltigen Tafeln. **Baryumsalz** $[C_6H_5SO_3]_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. **Chlorid** $C_6H_5SO_2Cl$, Schmp 14,5°, Sdep. 116° (B. **25**, 2257), sp. Gew. 1,378 (23°). Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. **Aethylester,** Sdep. 156° (15 mm), aus dem Chlorid mit Aethylalkohol, zersetzt sich mit Aethylalkohol auf 150° erhitzt in Benzolsulfosäure und Aethyläther (I, 137). **Benzolsulfamid** $C_6H_5SO_2NH_2$, Schmp. 150°. **Benzolsulfonitramid** $C_6H_5SO_2NHNO_2$, farblose Tafeln, leicht löslich auch in Wasser, zersetzt sich bei 100° in Benzolsulfosäure und Stickoxydul, entsteht aus Benzolsulfamid mit Salpeterschwefelsäure (vgl. I, 169, 170). Sein **Kaliumsalz** $C_6H_5SO_2NK.NO_2$ schmilzt bei 275° und geht mit Eisessig und Zinkstaub reducirt in **Benzolsulfonhydrazid** $C_6H_5SO_2NHNH_2$ über. Mit salpetriger Säure liefert das Sulfamid **Dibenzolsulfonhydroxylamin** $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, mit Diazobenzolchlorid **Benzolsulfodiazobenzolamid** $C_6H_5SO_2NH{-}N{=}N.C_6H_5$, Schmp. bei 101° unter Zersetzung (B. **27**, 598).

Toluolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Toluol entstehen hauptsächlich o- und p-Säure. Die o-Toluolsulfosäure kann man aus p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure frei von p-Säure erhalten. Die m-Sulfosäure wird aus p-Toluidin-m-sulfosäure gewonnen. o-**Toluolsulfochlorid,** flüssig. o-**Toluolsulfamid,** Schmp. 155° (s. o-Sulfobenzoësäure). m-**Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[3]SO_3H + H_2O$, Chlorid flüssig, Amid Schmp. 107°. p-**Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[4]SO_3H + 4H_2O$, Schmp. 92°, Chlorid Schmp. 69°, Sdep. 145° (15 mm), Bromid Schmp. 96°, Jodid Schmp. 84°, Amid Schmp. 137°.

Xylolsulfosäuren. **1,2-Xylol-4-sulfosäure,** Chlorid Schmp. 51°, Amid Schmp. 144°, **1,3-Xylol-4-sulfosäure,** Chlorid Schmp. 34°, Amid 137°. **1,3-Xylol-2-sulfosäure,** Amid Schmp. 95°. **1,4-Xylol-3-sulfosäure,** Chlorid Schmp. 25°, Amid Schmp. 247°, entstehen aus den Xylolen beim Sulfuriren.

[1,2,4]-**Pseudocumol-5-sulfosäure** $(CH_3)_3C_6H_2SO_3H + 2H_2O$, Schmp. 111°, Chlorid Schmp. 61°, Amid Schmp. 181°. **Mesitylensulfosäure** $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O$, Schmp. 77°, Chlorid Schmp. 57°, Amid Schmp. 141°.

Polysulfosäuren. Benzoldisulfosäuren $C_6H_4(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen vorherrschend Meta- und daneben Parabenzoldisulfosäure. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über (B. **9**, 550). Die Metadisulfosäure entsteht auch aus Disulfanilsäure (S. 123) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der NH_2-Gruppe durch Wasserstoff erhalten worden:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	Schmp. 105°	Schmp. 63°	Schmp. 132°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	„ 233°	„ 228°	„ 288°.

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden *Dicyanide* $C_6H_4(CN)_2$, die Nitrile der drei Phtalsäuren. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch

die Parasäure *Resorcin* (Metadioxybenzol, S. 148); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3H$.

[1,3,6]-**Benzoltrisulfosäure** $C_6H_3(SO_3H)_3,3H_2O$ entsteht leicht durch Erhitzen von m-benzoldisulfosaurem Kalium mit gew. Schwefelsäure (B. **21**, R. 49). Ihr Chlorid schmilzt bei 184°, ihr Amid bei 306°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$ (S. 153); beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Nitril, das durch Verseifen *Trimesinsäure* $C_6H_3(CO_2H)_3$ bildet.

Toluoldisulfosäuren. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt (B. **20**, 350). **Xyloldisulfosäuren** (B. **25**, R. 790).

Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzolsulfosäuren. Die Chlor-, Brom- und Jod-benzolsulfosäuren werden aus den drei Amidobenzolsulfosäuren mit Hülfe der Diazoreactionen dargestellt (B. **28**, 90). Beim Sulfuriren von Chlor- und Brombenzol entstehen hauptsächlich die p-Verbindungen. Beim Nitriren von Benzolsulfosäure und beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstehen die drei isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, vorwiegend die m-Verbindungen (A. **177**, 60).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der Chloride und Amide der Säuren:

	Ortho		Meta		Para	
	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid
Chlorsulfo-	28°	188°	Oel	148°	53°	143°
Bromsulfo-	51°	186°	Oel	154°	75°	166°
Jodsulfo-	51°	170°	23°	152°	84°	183°
Nitrosulfo-	67°	186°	60°	161°	Oel	131°

Aus dem **o-Jodidchloridbenzolsulfochlorid** $JCl_2[2]C_6H_4[1]SO_2Cl$, Schmp. 60°, wurde mit Natronlauge die **Jodosobenzolsulfosäure** erhalten (B. **28**, 95).

Die durch Einwirkung von HJ-Säure auf die Nitrobenzolsulfochloride $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ entstehenden, früher als *Sulfimidobenzole* $C_6H_4<{NH \atop SO_2}>$ aufgefassten Verbindungen, stellen *Nitrodiphenyldisulfide* $(C_6H_4.NO_2)_2S_2$ dar (B. **21**, 1099). **m-Nitrosobenzolsulfosäure** (B. **25**, 75).

Amidobenzolsulfosäuren. Die drei Amidobenzolsulfosäuren entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Anilin bei 180° mit rauchender Schwefelsäure (8—10 pct. SO_3) wird hauptsächlich die p-Verbindung erhalten, die farbstofftechnisch wichtige Sulfanilsäure, die Gerhardt 1845 entdeckte. Die zweite Sulfogruppe tritt in o-Stellung unter Bildung von 1-Anilin-2,4-disulfosäure oder Disulfanilsäure; eine Trisulfosäure wird nicht gebildet (B. **23**, 2143). Wie das *Glycocoll* (I, 147) und das *Taurin* (I, 300) können auch die Amidobenzolsulfosäuren als cyclische Ammoniumsalze aufgefasst werden: $C_6H_4<{SO_2O \atop NH_3}$.

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. *Orthosäure* krystallisirt entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $^1/_2H_2O$ in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die *Metasäure*, auch Metanilsäure genannt, ebenfalls für die Farbstofftechnik von Bedeutung, krystallisirt in feinen Nadeln, oder mit $1^1/_2H_2O$ in verwitternden Prismen. Die **Sulfanilsäure** krystallisirt mit $1H_2O$ in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, sie löst sich in 112 Th. Wasser von 15⁰ (B. **14**, 1933). Bei der Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit Chromsäure entsteht Chinon. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol.

Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (B. **17**, 708), während die freien Säuren dazu nicht im Stande sind. Diese Thatsache befürwortet die Ammoniumsalzformel für die freien Säuren.

Diazobenzolsulfosäureanhydride, *cyclische Diazide.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der **Diazobenzolsulfosäuren**:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2.OH\\N_2.OH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}SO_2\\N_2\end{cases}\!\!>O$$

Diazobenzolsulfosäure — Anhydrid.

Die wasserhaltigen Sulfosäuren sind nicht bekannt, sondern gehen sogleich in ihre Anhydride über. Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbiderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben, alle drei *isomeren Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt* sind. Sie zeigen die Reactionen der Diazosalze. Das **Diazid der Sulfanilsäure**, p-*Diazobenzolsulfosäure* bildet weisse, schwer lösliche Nadeln. Es liefert beim Erhitzen mit Alkohol-*Benzolsulfosäure*; mit Wasser p-*Phenolsulfosäure,* mit Kaliumsulfid das Dikaliumsalz der p-*Thiophenolsulfosäure.*

Amidoazobenzolsulfosäuren. Die Diazide der Sulfanilsäure und der Metanilsäure dienen zur Darstellung **sulfurirter Azofarbstoffe**: Die erste Gruppe dieser grossen Farbstoffklasse wurde früher (S. 99) bereits besprochen, es sind die Amidoazoverbindungen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Führt man in die Amidoazoverbindungen Sulfogruppen ein, so wächst mit der Zahl der Sulfogruppen im Allgemeinen die Löslichkeit. Die Alkalisalze der Amidoazobenzolsulfosäuren bilden in Wasser lösliche Farbstoffe. Anderen Gruppen der Azofarbstoffe werden wir bei den Phenolen begegnen: *Oxyazoverbindungen.* Besonders wichtig sind die *Naphtalin-azoverbindungen* und die sog. *Benzidinfarbstoffe,* in denen der Diphenylrest enthalten ist.

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkürlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber meist nur mittelst Beizen seifenecht (S. 100).

Bildungsweisen. 1) Man sulfurirt Amidoazoverbindungen. 2) Man combinirt Diazide von Sulfosäuren mit Basen.

Bei der Sulfurirung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, das im Handel als „*Säuregelb* oder *Echtgelb*" bezeichnet wird: $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_4[4']NH_2$ und $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3[4']NH_2[3']SO_3H$ (B. **22**, 847). Als Amidoverbin-

dungen sind die Sulfosäuren selbst wieder der Diazotirung und Combination fähig, wodurch einige werthvolle Disazofarbstoffe erhalten wurden (vgl. *Biebricher Scharlach.*)

Durch Combination des Diazids der Sulfanilsäure mit Dimethylanilin, Diphenylamin, und des Diazids der Metanilsäure mit Diphenylamin wurden die folgenden Azofarbstoffe erhalten:

[4′]-Dimethylamidoazobenzol-[4]-sulfosäure $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_4[4']N(CH_3)_2$, Schmp. 115°, goldgelbe Blättchen (B. **10**, 528; **17**, 1490). Ihr Natronsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* D, *Orange* III und *Helianthin.* Dasselbe dient als empfindlicher Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei CO_2, H_2S und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Ch. Z. **6**, 1249; B. **18**, 3290). Durch Reduction zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin (S. 81).

[4′]-Phenylamido-azobenzol-[4]-sulfosäure $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1]C_6H_4[4']NHC_6H_5$. Ihr Natronsalz erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange und führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* OO, *Orange* IV. Verwendung in der Alkalimetrie s. B. **16**, 1989. Durch Reduction zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Amidodiphenylamin (S. 81).

[4′]-Phenylamido-azobenzol-[3]-sulfosäure entsteht aus Metanilsäure und führt den Namen *Metanilgelb.*

Phenylhydrazinsulfosäuren entstehen durch Reduction von Diazobenzolsulfosäuren mit Natriumsulfid oder Zinnchlorür (B. **22**, R. 216) und durch directe Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylhydrazine (B. **18**, 3172). **Phenylhydrazin-p-sulfosäure** $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H$ bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle und dient zur Darstellung von *Tartrazin* (I, 508), dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad N - NHC_6H_4SO_3Na \\ CO_2Na.C - C - CO \\ \qquad\quad N \text{———} NC_6H_4SO_3Na. \end{array}$$

Hydrazobenzol-m-disulfosäure $SO_3H[3]C_6H_4[1]NH{-}NH[1]C_6H_4[3']SO_3H$ ist durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden und wird durch Salzsäure in Benzidindisulfosäure umgewandelt (B. **21**, R. 323; **23**, 1053).

Sulfinsäuren (vgl. I, 154, 155). Bildungsweisen: 1) Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Sulfosäurechloride; 2) aus Sulfosäurechloriden und Thiophenolsalzen:

$$C_6H_5SO_2Cl + 2C_6H_5SNa = C_6H_5.SO_2Na + NaCl + (C_6H_5S)_2;$$

3) aus SO_2 und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 195); 4) aus Sulfonen mit Natrium (B. **26**, 2813).

Verhalten. Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäure und die sog. Disulfoxyde (S. 126). An der Luft und durch Oxydationsmittel, namentlich BaO_2, werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite. Mit Chinon verbindet sich Benzolsulfosäure zu as-p-*Dioxydiphenylsulfon* $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]SO_2C_6H_5$ (B. **27**, 3259).

Ihre Alkalisalze bilden mit Jodalkylen gemischte Sulfone, mit Chlorkohlensäureestern die wahren Sulfinsäureester (B. **26**, 308, 430):

$$C_6H_5SO_2Na + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_5SOO.C_2H_5 + NaCl + CO_2.$$

Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO.OH$, Schmp. 83°. **Zinksalz** $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$. **Aethylester**, sp. Gew. 1,141 (20°) zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzolthiosulfosäure entsteht aus Benzolsulfochlorid mit Schwefelalkalien und aus benzolsulfinsauren Salzen mit Schwefel (B. **25**, 1477).

Disulfoxyde oder **Ester der Thiosulfosäuren.** Alkylester und Alkylenester der Benzolthiosulfosäure entstehen aus dem Kaliumsalz mit den entsprechenden Bromiden (B. **25**, 1477).

Die Phenyläther werden erhalten 1) bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure, 2) beim Erhitzen von Sulfinsäuren mit Wasser auf 130°. **Benzoldisulfoxyd** $C_6H_5.SO_2SC_6H_5$, Schmp. 45°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht (B. **20**, 2090).

Sulfobenzolsulfid $(C_6H_5SO_2)_2S$, Schmp. 133°, und **Sulfobenzoldisulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, Schmp. 76°, entstehen durch Einwirkung von Jod und von Chlor auf benzolthiosulfosaures Kalium (B. **24**, 1141).

Diphenylsulfoxyd, *Thionylbenzol* $(C_6H_5)_2SO$, Schmp. 70°, aus SO_2 und $SOCl_2$, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 195; **27**, 2547). Durch MnO_4K wird es in Diphenylsulfon verwandelt.

Sulfone. Die Alkylalphylsulfone sind isomer mit den Alkylsulfinsäureestern. Sie entstehen auch aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren und Alkylhaloïden. Die rein aromatischen Sulfone bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure auf Benzole neben Sulfosäuren:

$$2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O;$$

2) durch Destillation der Sulfosäuren neben den Kohlenwasserstoffen; 3) durch Oxydation von Sulfiden; 4) aus Benzolen und Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit P_2O_5; 5) bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf ein Sulfosäurechlorid, gemengt mit einem Benzolkohlenwasserstoff:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5CH_3 \rightarrow \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3[1]C_6H_4[4]\end{matrix}\right\}SO_2 \leftarrow C_6H_6 + CH_3[1]C_6H_4[4]SO_2Cl.$$

Man erhält aus Benzolsulfosäurechlorid und Toluol, sowie aus p-Toluolsulfosäurechlorid und Benzol dasselbe Phenyl-p-tolylsulfon, wodurch *die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* und die *Sechswerthigkeit des Schwefels* erwiesen wird (B. **11**, 2181).

Phenylaethylsulfon $C_6H_5SO_2C_2H_5$, Schmp. 42°, Sdep. über 300°, **Phenylaethylsulfonalkohol** $C_6H_5SO_2CH_2CH_2OH$, Syrup, aus Aethylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium und aus **Aethylendiphenyldisulfon** $C_6H_5SO_2.CH_2.CH_2.SO_2C_6H_5$, Schmp. 180°, durch conc. Natronlauge. Der Phenylsulfonaethylalkohol ergibt bei der Oxydation **Phenylsulfonessigsäure** $C_6H_5SO_2CH_2.CO_2H$, Schmp. 112°, die durch Kalilauge in CO_2 und **Phenylmethylsulfon** $C_6H_5SO_2CH_3$, Schmp. 88°, übergeht. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe in den Estern der Phenylsulfonessigsäure ist wohl durch Natrium, aber nicht durch Alkyle ersetzbar (B. **22**, 1447; **23**, 1647).

Auch die α- und β-**Phenylsulfonpropionsäure**, Schmp. 115° und Schmp. 123° (B. **21**, 89) und zahlreiche andere gemischte fettaromatische Sulfone verschiedenster Art sind dargestellt worden. Ebenso wurden die Phenylgruppen durch Tolylgruppen ersetzt.

Diphenylsulfon, *Benzolsulfon*, *Sulfobenzid* $(C_6H_5)_2SO_2$, Schmp. 128°, Sdep. 276°, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von *Diphenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$ (S. 145) und *Diphenylsulfoxyd* (s. o.); ferner aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Quecksilberdiphenyl, sowie aus Benzol und Benzolsulfochlorid oder Sulfurylchlorid mit Aluminiumchlorid (B. **26**, 2940). Man gewinnt es durch Einwirkung von ra

chender Schwefelsäure oder von SO_3 auf Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrom zerfällt es in Chlorbenzol und Benzolsulfochlorid. Mit Schwefel oder Selen liefert das Diphenylsulfon: *Diphenylsulfid* und *Diphenylselenid* (B. **27**, 1761). Durch Einwirkung von Natrium geht es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl über (B. **26**, 2813).

7. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrestes durch Hydroxyl ab. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, wie bei den Alkoholen, ein-, zwei- und mehrwerthige Phenole. Man hat die sechs Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxylgruppen vertreten können.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird verstärkt durch den Eintritt negativer Gruppen (s. Pikrinsäure S. 138). Im Gegensatz zu den Phenolen nähern sich die mit ihnen isomeren aromatischen Alkohole, bei denen Wasserstoff der aliphatischen Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist, in ihrem Verhalten den aliphatischen Alkoholen.

Von den Phenolen sind verschiedene Vertreter im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren im Harn von Säugethieren. Im Säugethierorganismus werden manche aromatische Verbindungen zu Phenolen oxydirt: Benzol zu Phenol, Brombenzol zu Bromphenol, Anilin zu Amidophenol, Phenol zu Hydrochinon. Auch bei der Fäulniss von Eiweiss ist das Auftreten von Phenolen festgestellt worden.

Ferner treten Phenole bei der trockenen Destillation von Holz, besonders Buchenholz, Torf, Braunkohlen (B. **26**, R. 151) und Steinkohlen auf.

Dem Theer entzieht man die Phenole durch Schütteln mit Alkalilauge, in der sie sich auflösen. Aus der Lösung werden die Phenole mit Säuren abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Einwerthige Phenole.

Ausser den vorher in der allgemeinen Einleitung erwähnten Bildungsweisen der Phenole sind die folgenden bemerkenswerth:

1) Zersetzung der Diazoverbindungen, namentlich der Sulfate, durch Kochen mit Wasser (S. 90).

2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat,

eine Reaction, die 1867 Kekulé, Würtz und Dusart unabhängig voneinander auffanden:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Sie dient, um in der Technik Phenole aus Sulfosäuren zu bereiten und wird in eisernen Kesseln ausgeführt. Im Laboratorium schmilzt man in einer Silber- oder Nickelschale, löst die Schmelze, übersättigt die Lösung mit Säure und schüttelt das Phenol mit Aether aus.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole. Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure Kresol.

3) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalilaugen; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind (S. 52), sie nähern sich dann im Verhalten den Säurechloriden:

$$\underset{\text{Pikrylchlorid}}{C_6H_2(NO_2)_3Cl} + H_2O = \underset{\text{Pikrinsäure.}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + HCl$$

4) Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und Paranitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (S. 51).

5) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladiumwasserstoff und Wasser, Anorg. Ch. 8. Aufl. S.112), ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (B. **14**, 1144). Durch Uebertragung von Sauerstoff auf Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

6) Durch Abbau aus den Phenolcarbonsäuren, durch trockne Destillation ihrer Salze mit Kalk.

7) Aus aliphatischen Ketonen, Phenol und rauchender Salzsäure entstehen zweiatomige Phenole, z. B. aus Aceton und Phenol: $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, das beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und Isopropylphenol gibt (B. **25**, R. 334).

Durch Aufbau, indem man 8) durch Erhitzen der Phenole mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 200° am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt (B. **14**, 1842; **17**, 669; **27**, 1614; **28**, 407):

$$C_6H_5OH + (CH_3)_2CH.CH_2OH = (CH_3)_2CH.[4]C_6H_4[1]OH.$$

Zugleich entstehen hierbei Alkyläther der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Phenylmethyläther $C_6H_5.O.CH_3$. Aehnlich wie $ZnCl_2$ wirken condensirend auch $MgCl_2$ (B. **16**, 792) und primäre Alkalisulfate (B. **16**, 2541).

9) Phenole addiren unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Isoamylen, und geben Alkylphenole (B. **25**, 2649).

Verhalten. I. Ersatz der Wasserstoffatome. 1) Der an die Säuren erinnernde Charakter der Phenole äussert sich in der Leichtigkeit, mit der sie Salze bilden, namentlich mit Alkalien. 2) Auch durch Alkoholradicale und 3) durch Säureradicale wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht ersetzt. 4) Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatischen

Wasserstoffatoms erleichtert die Substitution anderer Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe.

5) Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Phenole zu Azo- und **Diazofarbstoffen**: Oxyazoverbindungen (S. 143).

6) Farbreactionen der Phenole: Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 pct.) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann) (B. **17**, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur noch nicht sichergestellt ist und welche als Dichroïne bezeichnet worden sind (B. **21**, 249). Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von SO_4H_2 auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole verschieden gefärbt. Durch Quecksilbernitrat, das etwas salpetrige Säure enthält, werden die meisten Phenolverbindungen roth gefärbt (Reaction von Plugge) (B. **23**, R. 202).

Ersatz der Hydroxylgruppe. 7) Beim Erhitzen mit **Zinkstaub** gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. 8) Phosphorpentachlorid ersetzt den Sauerstoff der einfachen Phenole nicht leicht durch Chlor. Vom Phenol ist die Verbindung $C_6H_5OPCl_4$ bekannt (S. 134).

Leichter wirkt Phosphorpentachlorid auf die Nitrophenole ein unter Bildung von Nitrochlorbenzolen. 9) Schwefelphosphor führt die Phenole in Thiophenole über. 10a) Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird die OH Gruppe durch die NH_2 Gruppe ersetzt, es entsteht Anilin (S. 56). 10b) Aus den Alkyläthern der Nitrophenole entstehen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls Amidoverbindungen, wie in den Säureestern die OR′ Gruppe durch die NH_2 Gruppe ersetzt wird.

11) Die Oxydation der Alkylreste homologer Phenole siehe bei diesen S. 130.

Kernsynthesen. 1) Ueber Ersatz der aromatischen Wasserstoffatome der Phenole durch Alkylgruppen vgl. Bildungsweisen 8) und 9) S. 128.

2) Die Alkalisalze der Phenole gehen mit CO_2 bei hoher Temperatur in die Alkalisalze von Oxysäuren, Phenolcarbonsäuren über (vgl. Salicylsäure).

3) Mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und Aetznatron bilden die Phenole ebenfalls Phenolcarbonsäuren. 4) Mit Chloroform (I, 231) und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde (s. Salicylaldehyd).

5) Mit Formaldehyd condensiren sie sich zu Phenolalkoholen s. Saligenin. 6) Beim Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure (I, 474) und Schwefelsäure entstehen *Cumarine* (s. d.). 7) Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ geben die Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und sich vom Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ ableiten (s. d.). Mit Phtalsäure- und o-Sulfobenzoësäureanhydrid verbinden sich die Phenole zu den sog. *Phtaleïnen.*

Spaltung des Benzolkerns der Phenole (S. 27, 28). 1) Durch Oxydation von Phenol (s. d.). 2) Durch Behandlung der Phenole mit Chlor und Spaltung der Chloradditionsproducte mit Alkalien.

Benzophenol, Phenol, *Carbolsäure* $C_6H_5.OH$, Schmp. 43°, Sdep. 183°; sp. Gew. 1,084 (0°). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den drei Oxybenzoësäuren u. a. m. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich an der Luft röthlich färbt (B. 27, R. 790). Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20°, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen [2,4,6]-Tribromphenol.

Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$, Derivate des Diphenyls (s. d.). Durch Destillation über Bleioxyd geht es in *Diphenylenoxyd* über. Durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Ameisensäure und wasserentziehenden Mitteln entsteht *Aurin* (s. d.).

Durch Oxydation mit MnO_4K wird Phenol in inactive oder Mesoweinsäure (I, 507) umgewandelt. Durch Chlor wird das Phenol schliesslich in Ketochloride übergeführt, die sich vom Di- und vom Tetrahydrobenzol ableiten (B. 27, 537). Chlor und Natronlauge wandeln Phenol in Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (S. 10) um. Die wichtigsten Reactionen des Phenols sind oben bereits erwähnt.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlenölsäure oder Carbolsäure benannt. 1841 gab Laurent, der die Carbolsäure zuerst rein gewann, ihr die Namen hydrate de phényle oder acide phénique, von φαίνειν leuchten, vielleicht weil sie in dem bei der Leuchtgasgewinnung entstehenden Theer vorkommt. Gerhardt führte den Namen Phenol ein, um sie durch denselben als Alkohol zu kennzeichnen.

Phenolate. Phenolkalium C_6H_5OK und Phenolnatrium werden durch Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge, Abdampfen der Lösung und scharfes Trocknen des Rückstandes erhalten. Beide Phenolate sind in Wasser leicht löslich (B. 26, R. 150). Durch CO_2 wird aus ihnen Phenol ausgeschieden, welches demnach nicht in kohlensauren Alkalien löslich ist.

Phenolcalcium $(C_6H_5O)_2Ca$. **Phenolquecksilber** $(C_6H_5O)_2Hg$.

Homologe Phenole.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH Gruppe verhindert die Oxydation der Alkylgruppe durch Chromsäure.* Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch Säureradicale (in den Phenoläthern und Phenolestern) ersetzt

ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Aethersäuren oder Estersäuren statt.

Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester (S. 134) unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (B. **19**, 3304), während die freien Phenole durch Chamäleon vollständig zerstört werden (vgl. Oxydation von Phenol S. 130).

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die der Sulfogruppe beeinflusst. Im Allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation der Alkyle in der Orthostellung durch saure Oxydationsmittel,* während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel, wie MnO_4K, gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (A. **220**, 16).

Die Methylgruppen der Methylphenole, wie der Kresole und Xylenole, werden durch Schmelzen mit Alkalioxydhydraten in Carboxylgruppen verwandelt, es entstehen so Oxybenzoësäuren, Oxytoluylsäuren, Oxyphtalsäuren u. a. m. (vgl. das ähnliche Verhalten der homologen *Pyrrole* und *Indole*).

Andere Umwandlungsreactionen S. 129. Gekennzeichnet sind die flüssigen homologen Phenole besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoylester, die daher bei verschiedenen Gliedern angegeben sind.

Kresole, Oxytoluole $CH_3C_6H_4OH$. Die drei Isomeren kommen im Steinkohlentheer und im Buchenholztheer vor. Man erhält sie aus den Toluidinen nach Bildungsweise 1) und aus den Toluolsulfosäuren nach Bildungsweise 2) (S. 127). Sie riechen ähnlich, aber unangenehmer als Phenol, sind weniger giftig als dieses und üben ebenfalls desinficirende Wirkungen aus. Durch Zinkstaub werden sie in der Hitze in Toluol, durch CO_2 und Na in Kresotinsäuren verwandelt. Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat und gegen andere Oxydationsmittel siehe oben. Das o-Kresol entsteht auch aus Carvacrol (S. 132), das m-Kresol aus Thymol (S. 132).

o-Kresol, [1,2]-*Oxytoluol*,	Schmp. 31^0,	Sdep. 188^0.
m-Kresol, [1,3]-*Oxytoluol*,	„ 4^0,	„ 201^0.
p-Kresol, [1,4]-*Oxytoluol*,	„ 36^0,	„ 198^0.

o-Kresol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Rohkresole dienen als Desinfectionsmittel: *Creolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Alkalien; *Cresolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Harzseifen; *Lysol*, eine Lösung von Rohkresol in Oelseife. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. B. **14**, 687.

2. **Phenole** $C_8H_9.OH$, die Oxydimethylbenzole und die Oxyaethylbenzole.

Xylenole $(CH_3)_2C_6H_3OH$, die 6 möglichen Isomere sind bekannt.

Aethylphenole $C_2H_5.C_6H_4OH$, aus den Aethylbenzolsulfosäuren (B **27**, R. 189).

o-Aethylphenol,	flüssig,	Sdep. 203^0,	Benzoylverb. Schmp.	39^0.
m-Aethylphenol,	„	„ 214^0,	„ „	52^0.
p-Aethylphenol,	Schmp. 45^0,	„ 215^0,	„ „	59^0.

3. **Phenole** $C_9H_{11}.OH$. **Mesitol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, Schmp. 68^0, Sdep. 220^0, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensulfosäure. [1]OH[2,4,5]-**Pseudocumenol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, Schmp. 73^0, Sdep. 232^0, aus Pseudocumolsulfosäure

(B. **17**, 2976). m-n-**Propylphenol**, Schmp. 26°, Sdep. 228°, aus Isosafrol (B. **28**, 1162). p-n-**Propylphenol**, Sdep. 232°. p-**Isopropylphenol**, Schmp. 61°, Sdep. 229°.

4. **Phenole** $C_{10}H_{13}.OH$. Zu diesen Phenolen gehören zwei in verschiedenen Pflanzenölen vorkommende Verbindungen, das Thymol und das Carvacrol, zwei der 20 möglichen isomeren Methylpropylphenole; beide sind Abkömmlinge des gewöhnlichen p-Cymols (S. 40), enthalten also die Isopropylgruppe. Thymol zerfällt mit P_2O_5 erhitzt in Propylen und m-Kresol, Carvacrol in Propylen und o-Kresol, folglich ist:

Thymol = [3]-Methyl-[6]-isopropylphenol $C_3H_7[6]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [3]CH_3\end{cases}$

Carvacrol = [2]-Methyl-[5]-isopropylphenol $C_3H_7[5]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH_3.\end{cases}$

Thymol, Schmp. 44°, Sdep. 230°, krystallisirt in grossen farblosen Tafeln. Es findet sich zugleich mit Cymol ($C_{10}H_{14}$) und Thymen ($C_{10}H_{16}$) im Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd (s. d.) erhalten worden. Es besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dient als Antisepticum.

Beim Destilliren mit P_2S_5 entsteht aus ihm gew. Cymol. Durch Oxydation geht es in Thymochinon (S. 158) über. Jod und Alkalilauge führen das Thymol in **Dijododithymol**, ein Diphenylderivat, über, das als Ersatz für Jodoform unter den Namen *Aristol* und *Annidalin* Anwendung findet, vgl.: Die Arzneimittel der organischen Chemie von Thoms.

Carvacrol, Cymophenol, Schmp. 0°, Sdep. 236°, isomer mit Thymol, findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja-arten, wie im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), ferner in *Origanum hirtum* und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carvum carvi*) und in einigen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol (s. d.), einem Dihydrocymolabkömmling, beim Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure (B. **19**, 12). Auch durch Erhitzen von *Campher* mit Jod (1/5 Th.) am Rückflusskühler wird Carvacrol erhalten. Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure (B. **11**, 1060).

Beim Destilliren mit P_2S_5 entstehen aus Carvacrol Cymol und **Thiocymol**, *Cymothiophenol* $C_{10}H_{13}.SH$, der bei 235° siedet.

s-**Carvacrol** $(CH_3)[3](CH_3)_2CH[5]C_6H_3[1]OH$, Schmp. 54°, Sdep. 241° (B. **27**, 2347).

p-**Tertiärbutylphenol** $(CH_3)_3C[4]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 98°, Sdep. 237°, aus Isobutylalkohol, Phenol und Chlorzink (B. **24**, 2974).

p-**Tertiäramylphenol** $(CH_3)_2(C_2H_5)C[4]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 93°, Sdep. 266°, entsteht aus Isoamylalkohol oder Tertiäramylalkohol mit $ZnCl_2$, aus Isoamylen, Phenol, Eisessig und Schwefelsäure (B. **28**, 407).

Diaethylphenole (B. **22**, 317).
Tetramethylphenole (B. **15**, 1854; **17**, 1916; **18**, 2843; **21**, 645, 907).
Pentamethylphenol, Schmp. 125°, Sdep. 267° (B. **18**, 1826).

Derivate der einsäurigen Phenole.

Das Verhalten der Phenole wird am Beispiel des Phenols selbst besprochen, von dem bei seiner leichten Zugänglichkeit mehr Abkömmlinge dargestellt sind als von den Homologen. Nur wenn die Abkömmlinge eines Homologen theoretisch oder praktisch wichtig geworden sind, werden sie im Anschluss an die entsprechenden Phenolabkömmlinge erwähnt.

Alkoholäther des Phenols. 1) Wie die Aether der aliphatischen Alkohole (I, 137), so entstehen die Phenoläther durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Phenolate. Man erhitzt das Phenol mit Kalilauge und Jodalkyl, oder leitet Methylchlorid auf Phenolnatrium bei 200° (B. **16**, 2513).

Ferner entstehen sie: 2) aus Alkaliphenolaten mit alkylschwefelsauren Salzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung (B. **19**, R. 139). 3) Aus Benzolsulfosäurealkylestern beim Erhitzen mit Phenolen (B. **27**, R. 955). 4) Durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkoholen neben Kohlenwasserstoffen (B. **25**, 1973) (S. 89). 5) Durch Erhitzen der Phenoläther von Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt:

$$\underset{\text{Anissäure}}{CO_2H[1].C_6H_4[4]OCH_3} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Anisol.}}{C_6H_5OCH_3}$$

Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholäther nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure werden sie in ihre Generatoren gespalten:

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J.$$

Auch durch Al_2Cl_6 werden sie verlegt (B. **25**, 3531). Gegen Cl, Br, J, NO_3H und SO_4H_2 verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

Anisol, **Phenolmethyläther** $C_6H_5OCH_3$, Sdep. 152°, spec. Gew. 0,991 (15°). Bildung aus Anissäure oder p-Methoxybenzoësäure (s. d.); durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

Phenetol, **Phenolaethyläther** $C_6H_5OC_2H_5$, Sdep. 172°, spec. Gew. 0,9822 (0°). **Isoamyläther**, Sdep. 225°.

Bromaethylphenyläther $BrCH_2.CH_2OC_6H_5$, Schmp. 39° (J. pr. Ch. [2] **24**, 242).

Phenolaethylenäther, Aethylenglycolphenyläther $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$, Schmp. 95°. **Phenylglycerinäther** (B. **24**, 2146).

Phenoxalkylamine (I, 305). **Phenoxaethylamin** $NH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Sdep. 228° (B. **24**, 189). **γ-Phenoxylpropylamin** $NH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Sdep. 241° (B. **24**, 2637). [**δ-Aminobutylphenyläther**] $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Sdep. 255° (B. **24**, 3232).

Phenoläther. **Phenyläther, Diphenyloxyd** $(C_6H_5)_2O$, Schmp. 28⁰, Sdep. 252⁰, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylester) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol (B. **25**, 1973); ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350⁰ oder besser mit $AlCl_3$ (B. **14**, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig. Durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure wird er nicht reducirt.

Säureester des Phenols. Die *Säureester* entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Ester anorganischer Säuren. **Sulfonsäurephenylester** ist in freiem Zustand nicht bekannt, sein Natriumsalz $NaSO_2OC_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von SO_2 auf Phenolnatrium. Mit CH_3J entsteht daraus **Methylsulfonsäurephenylester** $CH_3SO_2OC_6H_5$, mit Jodoform ein rothbrauner Farbstoff **Rubbadin** $C_{44}H_{32}S_4O_8$ (B. **25**, 1875).

Phenylschwefelsäure $C_6H_5.O.SO_3H$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch conc. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch nach dem Genusse von Phenol im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (Baumann, B. **9**, 1715). Die Phenylschwefelsäuren sind in wässeriger und alkalischer Lösung sehr beständig, beim Erwärmen mit Mineralsäuren werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von phenylschwefelsaurem Kalium im Rohr geht es glatt in p-phenolsulfosaures Kalium über.

Phenylester der Phosphorsäuren. Durch Einwirkung von PCl_3 und $POCl_3$ entstehen (A. **239**, 310; **253**, 120):

Phenylphosphorigsäurechlorid .	$C_6H_5O.PCl_2$,	Sdep.	90⁰ (11 mm)
Diphenylphosphorigsäurechlorid	$(C_6H_5O)_2PCl$,	„	172⁰ (11 mm)
Triphenylphosphit	$(C_6H_5O)_3P$,	„	220⁰ (11 mm)
Phenylphosphorsäurechlorid . .	$(C_6H_5O)POCl_2$,	„	121⁰ (11 mm)
Diphenylphosphorsäurechlorid .	$(C_6H_5O)_2POCl$,	„	195⁰ (14 mm)
Triphenylphosphat, Schmp. 45⁰,	$(C_6H_5O)_3PO$,	„	245⁰ (11 mm)

(B. **18**, 1700).

Die beiden Phenylphosphorigsäurechloride addiren Chlor:

Phenylphosphorsäuretetrachlorid . $C_6H_5OPCl_4$.
Diphenylphosphorsäuretrichlorid . $(C_6H_5O)_2PCl_3$.

Phenylsilicate (B. **18**, 1679).

Phenylester von Monocarbonsäuren. **Phenylformiat** (J. pr. Ch. [2] **31**, 467). **Orthoameisensäurephenylester** $CH(OC_6H_5)_3$, Schmp. 76⁰, Sdep. 265⁰ (50 mm), aus Phenolkalium und Chloroform (B. **18**, 2656).

Phenylacetat $CH_3COOC_6H_5$, Sdep. 195° (B. **18**, 1716). **Orthoessigsäurephenylester** $CH_3C(OC_6H_5)_3$, Schmp. 98° (B. **24**, 3678).

Phenoxylessigsäure $C_6H_5OCH_2CO_2H$, Schmp. 96°, isomer mit Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, aus Monochloressigsäure und Phenolkalium bei 150°, stark antiseptisch (B. **19**, 1296; **27**, 2795). **Diphenoxylessigsäure** $(C_6H_5O)_2CHCO_2H$, Schmp. 91° (B. **27**, 2796).

Homologe Phenoxylfettsäuren (J. pr. Ch. [2] **21**, 152; B. **24**, 2640, 3231; **25**, 418, 3043; **26**, 2571).

Phenylcarbonate, Die freie Phenylkohlensäure ist nicht bekannt, wohl aber das **Phenylnatriumcarbonat** $C_6H_5OCO_2Na$, das bei der Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium, namentlich unter Druck entsteht; ein weisses Pulver, das durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° setzt es sich glatt in *Natriumsalicylat* $HOC_6H_4CO_2Na$ um, ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (S. 134). Mit Phenolnatrium auf 190° erhitzt bildet phenylkohlensaures Natrium *Dinatriumsalicylat* (s. d.) und Phenol.

Phenylcarbonat, Kohlensäurephenylester $CO(OC_6H_5)_2$, Schmp. 78°, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen $COCl_2$ auf 150°, leichter durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung (J. pr. Ch. **27**, 139; B. **17**, 287). Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf 200° bildet er *salicylsaures* Natron (s. d.). Beim Erhitzen mit NH_3 bildet er Harnstoff (B. **23**, 694).

Gemischte Carbonate von Phenyl mit Alkylen, wie **Phenylaethylcarbonat** $CO_3(C_2H_5)(C_6H_5)$ entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole. **Diphenylthiokohlensäureester** $C_6H_5OCSOC_6H_5$ (B. **27**, 3410). **Carbaminsäurephenylester** $NH_2COOC_6H_5$, Schmp. 141° (A. **244**, 43). **Phenylcarbaminsäurephenylester** $C_6H_5NHCO_2C_6H_5$, Schmp. 124°, aus Carbanil (S. 74) und Phenol (B. **18**, 875; **27**, 1370). **Phenylimidokohlensäurephenylester** $C_6H_5N:C(OC_6H_5)_2$, Schmp. 136°, aus Isocyanphenylchlorid (S. 75) und Natriumphenolat (B. **28**, 977). **Allophansäurephenylester** $NH_2.CONHCO_2C_6H_5$, krystallisirt, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol.

Phenylester von Dicarbonsäuren. **Oxalsäurephenylester** $(COOC_6H_5)_2$, schmilzt bei 130° unter Zersetzung (J. pr. Ch. [2] **25**, 282). **Oxalsäureaethylphenylester** $COOC_2H_5COOC_6H_5$, Sdep. 236°, aus Aethyloxalsäurechlorid (I, 427). **Bernsteinsäurephenylester**, Schmp. 118°, Sdep. 330°. **Fumarsäurephenylester**, Schmp. 161°, zerfällt beim langsamen Destilliren in CO_2, Zimmtsäurephenylester (s. d.) und in Stilben (s. d.) (B. **18**, 1948). **Phenoxylacetessigester** $CH_3CO.CH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, aus Phenolnatrium und Chloracetessigester (I, 372), dickes Oel, das sich mit SO_4H_2 zu *Methylcumarilsäureester* (s. d.) condensirt.

Substitutionsproducte der Phenole.

Halogenphenole. Bildungsweisen. 1) Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösung [1OH,2,4,6]-Tribromphenol. Chlor und Brom treten in Ortho- und in Parastellung, es entstehen zunächst die [1,2]- und [1,4]-Mono-, dann die [1,2,4]-Di- und schliesslich die [1,2,4,6]-Trisubstitutionsproducte. Bei 150—180° entstehen durch Chlor oder durch

Bromdampf reichliche Mengen o-Chlor- und o-Bromphenol (B. **27**, R. 957). Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:

$$5C_6H_5OH + 2J_2 + JO_3H = 5C_6H_4J.OH + 3H_2O$$

oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd. Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

2) Aus den substituirten Anilinen, durch Ersatz der Gruppe NH_2 mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; diese Reaction führt zu den reinen Monohalogenphenolen. 3) Aus den Nitrophenolen durch Ersatz der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene. 4) Durch Destillation der substituirten Oxysäuren mit Kalk oder Baryt.

Verhalten. 1) Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. 2) Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 128). Es entstehen aber bei dieser Reaction, besonders bei hoher Schmelztemperatur, häufig nicht die entsprechenden Isomeren, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Bromphenole Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Constitutionsbeweisen unbrauchbar.

3) Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Monohalogenphenole. Besonders die Monochlorphenole zeichnen sich durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch aus. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Brom- und Jodphenole, die bei niedrigerer Temperatur als die Chlorphenole angegriffen werden, die entsprechenden Dioxybenzole. Je höher die Temperatur der Schmelze bei den o- und p-Verbindungen steigt, um so mehr Resorcin oder m-Dioxybenzol wird erhalten, die drei isomeren Monochlorphenole liefern Resorcin:

	Ortho-		Meta-		Para-	
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.
Chlorphenol	7°	176°	28°	212°	41°	217°
Bromphenol	flüssig	195°	32°	236°	66°	238°
Jodphenol	43°	—	40°	—	94°	— (B. **20**, 3019).

Polyhalogenphenole. Bei der unmittelbaren Substitution entstehen besonders leicht die [2,4]-Di- und [2,4,6]-Trihalogenphenole:

	Schmp.	Sdep.		Schmp.	Sdep.
[2,4]-Dichlorphenol	43°	210°	[2,4,6]-Trichlorphenol	68°	244°
[2,4]-Dibromphenol	40°	—	[2,4,6]-Tribromphenol	92°	—
[2,4]-Dijodphenol	72°	—	[2,4,6]-Trijodphenol	156°	—

Aus verschiedenen Chlorphenolen wurden mit PCl_5 gechlorte Benzole, aus Bromphenolen mit PBr_5 gebromte Benzole erhalten:

	Schmp.		Schmp.
[2,3,4,6]-Tetrachlorph.	65° (B. **27**, 549).	Pentachlorph.	186° (B. **28**, R. **150**).
[2,3,4,6]-Tetrabromph.	120° (A. **137**, 209).	Pentabromph.	225°.

Tri-, Tetra- und Pentachlor- und -bromphenole addiren Chlor und Brom, indem sie in gechlorte und gebromte *Oxodi-* und *Oxotetrahydrobenzole* übergehen.

Nitrophenole.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (S. 52). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Die Nitrogruppen ersetzen die o- und p-Wasserstoffatome zum Hydroxyl, sie treten zu einander in Metastellung nach dem Schema:

$$C_6H_5OH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [6]NO_2\end{cases} \\ \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases} \end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\\ [6]NO_2\end{cases}.$$

Mononitrophenole $NO_2.C_6H_4.OH$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen also o- und p-Mononitrophenol, in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung, bei —67° unter Anwendung des elektrischen Funkens fünfmal mehr p-Verbindung als bei —40° (B. **26**, R. 362). Man trennt die o- von der p-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem die p-Verbindung nicht flüchtig ist. Auch durch Stickstoffdioxyd wird Phenol bei Gegenwart von SO_4H_2 nitrirt (B. **24**, R. 722).

o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120°, während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (S. 52). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 79). m-Nitrophenol ist aus m-Nitranilin, aus gew. Dinitrobenzol, durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden.

o-Nitrophenol,	Schmp. 45°,	Sdep. 214°,	Methylester,	Schmp. +9°,	Sdep. 265°.
m-Nitrophenol,	„ 96°,	„ —	Methylester,	„ 38°,	„ 254°.
p-Nitrophenol,	„ 114°,	„ —	Methylester,	„ 48°,	„ 260°.

o- und m-Nitrophenol bilden gelbe Krystalle, das letztere ist in Wasser ziemlich löslich. Die o-Verbindung riecht eigenthümlich und schmeckt süsslich, ihr Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Das p-Nitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, sein Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Durch Bromiren geht es in [1OH,4,2,6]-**Dibrom-p-nitrophenol**, Schmp. 141° (vgl. *Dibromchinonchlorimid*) über. Mit PCl_5 geben o- und p-Nitrophenol: o- und p-Chlornitrobenzol (S. 51).

Dinitrophenole $(NO_2)_2C_6H_3OH$. α- oder [1OH,2,4]-**Dinitrophenol**, Schmp. 114°, und β- oder [1OH,2,6]-**Dinitrophenol**, Schmp. 64°, entstehen beim Nitriren von Phenol und von o-Nitrophenol, die α-Verbindung auch aus p-Nitrophenol und aus m-Dinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium. Der α-Methylester, Schmp. 86°, wird mit Ammoniak beim Erhitzen in [1NH₂,2,4]-Dinitranilin umgewandelt (vgl. Pikrinsäure). Durch Nitriren von [1,3]-Nitrophenol entstehen drei isomere Dinitrophenole, welche bei 104°, 134° und 141° schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie *Trinitroresorcin* (S. 149).

Trinitrophenole. Pikrinsäure $(NO_2)_3C_6H_2.OH$, Schmp. 122°, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von [1,2]- und [1,4]-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von sym. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium, sie ist daher (1OH,2,4,6]-Trinitrophenol. Sie entsteht ferner bei der Behandlung vieler organischer Substanzen mit Salpetersäure, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle u. a. m.

Geschichte. 1799 stellte Welter durch Nitriren von Seide die Pikrinsäure zuerst rein dar, die nach ihrem Entdecker als Welter's *Bitter* bezeichnet wurde. Liebig nannte sie *Kohlenstickstoffsäure*, *Carbazotsäure*. Dumas analysirte die Säure und nannte sie *Pikrinsäure*, von πικρός bitter. Laurent erkannte 1842 in der Prikrinsäure einen Phenolabkömmling.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sie färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön grünstichig gelb. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Verhalten. Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen, die zur Kennzeichnung und zur Trennung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pikrinsäure entsteht **Pikrylchlorid** (S. 52). Kocht man eine Lösung von Baryumpikrat mit Barythydrat, so entsteht Blausäure. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das **pikrocyamin-** oder **isopurpursaure Kalium** $C_8H_4N_5O_6K$, braune Blättchen mit grünem Goldglanz, das früher als *Grénat soluble* in den Handel kam, aber nicht mehr verwendet wird. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Salze und Aether: Das **Kaliumsalz** $C_6H_2(NO_2)_3.OK$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15° lösen. Das **Natriumsalz** löst sich in 10 Th. Wasser von 15° und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das **Ammoniumsalz** bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle prikrinsauren Salze sehr heftig.

Methylaether, Schmp. 65°, entsteht durch Nitriren von Anisol. **Aethylaether**, Schmp. 78°.

β-Trinitrophenol, Schmp. 96°, **γ-Trinitrophenol**, Schmp. 117°, sind beim Nitriren der aus m-Nitrophenol erhaltenen Dinitrophenole gewonnen worden.

Nitrokresole. Aus o- und p-Kresol werden Dinitroabkömmlinge leicht erhalten (B. **15**, 1864; **17**, 270), von denen das [2,6]-**Dinitro-p-kresol**,

Schmp. 84°, in Form seines Natronsalzes als *Victoriaorange* oder *Safransurrogat* als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde. Er wird nur noch wenig verwendet. Beim Nitriren von m-Kresol entsteht ein **Trinitrokresol** $(NO_2)_3C_6H(CH_3)OH$, Schmp. 106°, das auch aus Nitrococcussäure (s. d.) sich bildet.

Halogennitrophenole. Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenphenole sind zahlreiche Halogennitrophenole erhalten worden.

Nitrosoverbindungen der Phenole.

Die sog. Nitrosophenole entstehen: 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole (Baeyer, B. 7, 964), wobei die einwerthigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwerthigen Metadioxybenzolen, wie Resorcin, Dinitrosoverbindungen entstehen:

a) Man lässt salpetrige Säure, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, auf Phenole einwirken (B. 7, 967; 8, 614). b) Durch Nitrite von Schwermetallen, die von den Phenolen selbst zerlegt werden (B. 16, 3080). c) Durch Nitrosylschwefelsäure $HO.SO_2NO$ und Phenole (A. 188, 353; B. 21, 429). d) Durch Amylnitrit und Natriumphenolate (B. 17, 803).

2) Durch Kochen von p-Nitrosoalkylanilinen, wie Nitrosodimethylanilin (I, 163; II, 80), mit Alkalien:

$$NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2 + NaOH = NO[4]C_6H_4[1]OK + HN(CH_3)_2.$$

3) Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässeriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (B. 17, 2061). Die letztere Bildungsweise spricht dafür, dass die Nitrosophenole Chinonmonoxime sind (Goldschmidt, B. 17, 801). Es kommen demnach für das p-Nitrosophenol oder Chinonmonoxim drei Constitutionsformeln in Betracht:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{NO} \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{=O}_{=N.OH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\langle{}^{O}_{\dot{N}.OH}$$

p-Nitrosophenol — Chinonmonoxim.

p-Nitrosophenol, Chinonmonoxim krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei 110—120°. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Nadeln.

Die Bildungsweisen des Nitrosophenols aus Phenol mit salpetriger Säure und aus Nitroso-dialkylanilinen sprechen für die Nitrosoformel der Nitrosophenole, ebenso die Oxydation zu p-Nitrophenol mit Salpetersäure oder durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung.

Für die Chinonoximformel spricht die Bildung aus Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und die Umwandlung in Chinondioxim, die Bil-

dung von Unterchlorigsäure-estern, wie $C_6H_4(O)NOCl$, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Nitrosophenol (B. **19**, 280). Ferner das Verhalten der verwandten Nitrosonaphtole (s. d.) gegen Hydroxylamin und ihrer Aether beim Reduciren, die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Naphtochinon, endlich der schwach basische Charakter der Nitrosophenole (B. **18**, 3198).

Mit beiden Formeln ist die Reduction zu p-Amidophenol vereinbar.

Die Nitrosophenole lassen sich in Nitrosoaniline (S. 79) umwandeln. Durch Salzsäure wird Nitrosophenol in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht p-Diazophenol:

$$C_6H_4(OH)NO + NH_2.OH = C_6H_4(OH).N_2.OH + H_2O.$$

In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 143). Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (S. 129).

Das Chinondioxim wird im Anschluss an das Chinon besprochen (S. 161).

Nitroso-o-kresol, Schmp. 134°, aus o-Kresol (S. 131) und aus Toluchinon (S. 158) (B. **21**, 729). **Nitrosothymol**, Schmp. 160° (B. **17**, 2061).

Amidophenole.

Die Amidophenole entstehen durch Reduction der Nitrophenole, Amidophenolabkömmlinge durch Reduction der entsprechenden Nitrophenolabkömmlinge. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine theilweise, durch Zinn und Salzsäure eine Reduction sämmtlicher Nitrogruppen statt (S. 55). Besondere Bildungsweisen s. m- und p-Amidophenol.

Verhalten. Die freien Amidophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden keine Alkalisalze, sondern vereinigen sich mit Säuren zu Salzen.

Aehnlich den o-Phenylendiaminen (S. 82) geben o-Amidophenole leicht heterocyclische Verbindungen, *Anhydrobasen*, den *Benzimidazolen* (s. d.) entsprechende *Benzoxazole*. Aehnliche Verbindungen leiten sich von den o-Amidothiophenolen (S. 145) ab: die *Benzothiazole* (s. d.).

o-**Amidophenol** $NH_2[2]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 170°, ist in Wasser schwer löslich. o-**Anisidin** $NH_2[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Sdep. 218°. **Oxaethyl-o-amidophenol** $HOCH_2CH_2[2]C_6H_4[1]OH$, Sdep. 290—310°.

Methylirung der Amidogruppe des o-Amidophenols (B. **23**, 246). Behandelt man o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und Alkalilauge, und nach Beendigung der Methylirung mit Jodwasserstoff, so wird das Jodid einer Ammoniumbase und daraus mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumoxydhydrat selbst erhalten. Bei 105° verliert das Oxydhydrat Wasser und geht in eine dem Betaïn (I, 351) ähnliche cyclische Ammoniumverbindung über: das o-**Trimethylammoniumphenol**, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in o-**Dimethylanisidin** umlagert. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase zerfällt bei der Destillation in Chlormethyl und o-**Dimethylamidophenol**, Schmp. 45°.

$C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3Cl\\ [2]OH\end{cases}$ ⟵ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3OH\\ [2]OH\end{cases}$ ⟶ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_3\\ [2]O\end{cases}$

o-Trimethylammonium-chloridphenol — o-Trimethylammonium-oxydhydratphenol — o-Trimethylammonium-phenol

⟶ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OH\end{cases}$ o-Dimethylamidophenol

↓ $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OCH_3\end{cases}$ o-Dimethylanisidin.

o-Imidodiphenyloxyd, Phenoxazin $O<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>NH$ wird bei den heterocyclischen Verbindungen zusammen mit dem Thiodiphenylamin, dem Hydrophenazin und dem Phenazin (S. 82) abgehandelt, vgl. auch Brenzcatechin.

o-Oxaethylanisidin $HO.CH_2CH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Sdep. 305°, aus o-Anisidin und Aethylenchlorhydrin (I, 296) (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

o-Oxyphenylharnstoff $NH_2CONH[2]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 154°. **o-Oxyphenylsulfoharnstoff** $NH_2CSNH[2]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 161°, (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

Die Condensationen der o-Amidophenole. Wie die o-Diamine (S. 81) und o-Amidothiophenole (S. 145), sind die o-Amidophenole zur Bildung von o-Condensationsproducten in hohem Maasse befähigt: 1) Das o-Amidophenol liefert mit Carbonsäuren: Benzoxazole, z. B. mit Essigsäure das *μ-Methylbenzoxazol*; 2) mit Phosgen das *μ-Oxybenzoxazol* oder *Carbonylamidophenol.* 3) Die letztere Verbindung entsteht auch aus o-Oxyphenylharnstoff (s. o.) beim Erhitzen, ebenso giebt 4) der o-Oxyphenylsulfoharnstoff (s. o.) beim Erhitzen das sog. o-*Oxyphenylsenföl.* 5) Mit salpetriger Säure gehen mehrere subsituirte o-Amidophenole in ziemlich beständige *Diazide* über: **Dichlor-o-amidophenol** in *Dichlor-o-diazophenol.* 6) Das o-Oxaethylanisidin (s. o.) verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in *Phenmorpholin* (s. d.). 7) Oxydationsmittel führen das o-Amidophenol in *Oxyphenoxazim* (s. d.) über. 8) Mit Brenzcatechin (S. 147) condensirt sich o-Amidophenol zu *Phenoxazin* (s. d.) selbst.

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases} \xrightarrow{CH_3CO_2H} C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.CH_3$ μ-Methylbenzoxazol, Aethenylamidophenol

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases} \xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]NH\end{cases}\!\!>CO$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.OH$ μ-Oxybenzoxazol od. Carbonylamidophenol

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NHCONH_2\end{cases} \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]NH\end{cases}\!\!>CO$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>C.OH$

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NHCSNH_2\end{cases} \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>CSH$ μ-Sulfhydrobenzothiazol oder Oxyphenylsenföl

$C_6H_2Cl_2\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_2Cl_2\begin{cases}[1]O\\ [2]N\end{cases}\!\!>N$ Dichlor-o-diazophenol

$C_6H_4\begin{cases}[1]OCH_3\ \ OH\\ [2]NHCH_2CH_2\end{cases} \xrightarrow{HCl} C_6H_4\begin{cases}[1]O—CH_2\\ [2]NH—CH_2\end{cases}$ Phenmorpholin

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\end{cases} \xrightarrow{O} C_6H_4\begin{cases}[1]—O—[1']\\ [2]—N=[2']\end{cases}C_6H_2\begin{cases}NH_2\\ [5']O\end{cases}$ Oxyphenazoxim.

m-Amidophenol, Schmp. 122°, aus m-Nitrophenol (B. **11**, 2101), aus der Oxaminsäureverbindung des m-Phenylendiamins (B. **28**, R. 30) und beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und wässerigem Ammoniak auf 200°, ebenso entstehen mit Alkylaminen Alkyl-m-amidophenole, letztere werden auch aus Alkylanilin-m-sulfosäuren gewonnen (B. **22**, R. 622). **Monalkyl-m-amidophenole** (B. **27**, R. 953). **Dimethyl-m-amidophenol** $C_6H_4(OH).N(CH_3)_2$,

schmilzt bei 87⁰; **Diaethyl-m-amidophenol** siedet gegen 280⁰. Das m-Amidophenol und seine Alkylderivate dienen zur Darstellung der *Rhodaminfarbstoffe* (s. d.).

p-**Amidophenol** schmilzt bei 184⁰ unter Zers. und sublimirt. Es entsteht 1) aus p-Nitrophenol; 2) aus β-Phenylhydroxylamin (S. 54); 3) aus Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung durch den elektrischen Strom, eine Bildung, die auf die Umlagerung von zunächst entstandenem β-Phenylhydroxylamin zurückzuführen ist; 4) aus [5]-Amidosalicylsäure. Mit Chromsäure oder PbO_2 und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogenproducten: die Chinonchlorimide, p-Amidophenol wirkt auf Aldehyde und Ketone in verdünnter Essigsäure in derselben Weise und fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin (B. **27**, 3005).

p-**Amidophenetol**, p-**Phenetidin** $NH_2[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, Sdep. 242⁰, p-**Acetamidophenetol** $CH_3CONH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, Schmp. 135⁰, aus dem p-Phenetidin durch Kochen mit Eisessig, findet als Antipyreticum unter dem Namen **Phenacetin** Anwendung. p-**Phenetolcarbamid** $NH_2CO.NH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$ (B. **28**, R. 78, 83) schmeckt sehr süss. p-Diamidodiphenyloxyde s. Amidophenylsulfide S. 145.

m-**Oxydiphenylamin**, $C_6H_5NH[3]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 82⁰, Sdep. 340⁰ und p-**Oxydiphenylamin**, Schmp. 70⁰, Sdep. 330⁰, entstehen aus Resorcin (S. 148) und Hydrochinon durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink (B. **22**, 2909). Die Oxydiphenylamine stehen in naher Beziehung zu den Indophenolfarbstoffen (s. Chinone). m-**Anilido-p-phenetidin** $C_6H_5NH[1]C_6H_3\begin{cases}[5]OC_2H_5\\ [2]NH_2\end{cases}$, Bildung s. unter Hydrazinphenole.

Diamidophenole. [2,4]-**Diamidophenol** $(NH_2)_2[2,4]C_6H_4[1]OH$, aus [2,4]-Dinitrophenol, durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin in Schwefelsäure (B. **26**, 1848). Die freie Base ist sehr zersetzlich, Salze werden unter dem Namen *Amidol* in der Photographie als Entwickler gebraucht.

Pikraminsäure, [2]-**Amido-[3,4]-dinitrophenol** $(NH_2)(NO_2)_2C_6H_2OH$, Schmp. 165⁰, bildet rothe Nadeln und wird durch Eindampfen einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhalten.

[2,4,6]-**Triamidophenol** $(NH_2)_3C_6H_2OH$ entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure (B. **16**, 2400). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschiedon, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz $C_6H_3O(NH_2)_3.3HJ$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und es scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von salzsaurem A m i d o - d i i m i d o p h e n o l oder Diamidochinonimid (S. 162) aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

[3,3,4,5]-**Tetraamidoanisol** $(NH_2)_4C_6HOCH_3$ (B. **25**, 282).

Diazophenole. **Phenoldiazochloride** $HO.C_6H_4N{=}NCl$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolchlorhydrate. Aus substituirten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}N_2\\O\end{cases}\!\!>,\quad C_6H_3(NO_2)\begin{cases}N_2\\O\end{cases}\!\!>,\quad C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}N_2\\O\end{cases}\!\!>,$$

in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (S. 141).

Hydrazinphenole. Die freien Hydrazinphenole sind sehr unbeständig. **o-Hydrazinanisol** $NH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Schmp. 43°, Sdep. 240° (A. **221**, 314). Durch Reduction der Alkyläther der Oxyazobenzole entstehen Benzol-p-hydrazophenoläther, die mit Zinnchlorür und Salzsäure die Semidinumlagerung (S. 104), zeigen, z. B. geht die genannte Hydrazoverbindung in m-Aethoxy-o-amido-diphenylamin über (B. **27**, 2700):

$$C_6H_5NHNH[1]C_6H_4[4]OC_2H_5 \longrightarrow \left.\begin{matrix}C_6H_5NH[1]\\NH_2[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[5]OC_2H_5.$$

Azophenole, Oxyazobenzole. Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen und einwerthigen Phenolen, m-Dioxybenzolen, m-Amidophenolen und m-Phenolsulfosäuren:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_5OH = C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]OH.$$

Man lässt die Diazosalzlösung in die alkalische Phenollösung einfliessen unter Kühlung und Rühren, wobei neben Phenolazobenzol: Phenoldisazobenzol auftritt. Mit wässerigem Phenol bildet Diazobenzolsulfat nur Phenyläther. Wie bei den Amidoazoverbindungen, stellt sich die eintretende Diazopruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe in die p-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in o-Stellung zum Hydroxyl (B. **17**, 876; **21**, R. 814).

2) Aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit einwerthigen Phenolen, wie auch mit Resorcin (B. **20**, 372, 904, 1577):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2.$$

3) Durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. **14**, 2617):

$$\begin{matrix}C_6H_5.N\\ |\\ C_6H_5.N\end{matrix}\!\!>O \longrightarrow C_6H_5N_2.C_6H_4.OH$$

Azoxybenzol — Oxyazobenzol.

4) Aus Nitrophenolen durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge. 5) Durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenole.

Constitution. Diejenigen Oxyazoverbindungen, welche ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten, stellen vielleicht o-Chinonhydrazone dar:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]N{=}N.C_6H_5\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]{:}O\\ [2]{:}N_NHC_6H_5\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]\dot{N}_NHC_6H_5\end{matrix}\right.$$

o-Oxyazobenzol — Chinonphenylhydrazon.

Nomenklatur s. B. **15**, 2812.

p-Oxyazobenzol, Benzol-p-azophenol $C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]OH$, Schmp. 148°, krystallisirt in orangegelben Nadeln. Es entsteht nach den genannten Bildungsweisen der Oxyazoverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt liefert es den Phosphorsäureester $PO(OC_6H_4N_2C_6H_5)_3$, Schmp. 148° (B. **24**, 365). **Benzol-p-azophenetol**, Schmp. 77° (B. **25**, 994). **p-Azophenol** $HO[4]C_6H_4[1]N_2[1]C_6H_4[4]OH$, Schmp. 204°, bildet hellbraune Krystalle. Es entsteht: aus p-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus p-Oxyazobenzolsulfosäure (B. **15**, 3037).

Ueber Azo- und Diazoverbindungen der Kresole s. B. **17**, 351.

Die Sulfosäuren der Oxyazobenzole sind Farbstoffe, z. B. **p-Sulfobenzol-p-azophenol** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[2]C_6H_4[4]OH$, aus p-Oxyazobenzol und Schwefelsäure und aus p-Diazobenzolsulfosäure mit Phenolnatrium, bildet das *Tropaeolin* Y (von yellow) des Handels (B. **11**, 2192); vgl. auch Resorcin.

Sulfosäuren des Phenols. Die Sulfurirung des Phenols erfolgt unter Vertretung der o- und p-Wasserstoffatome, wie die Nitrirung (die Sulfogruppen treten zu einander in Metastellung), nach dem Schema:

$$C_6H_5OH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\end{cases} \\ \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]SO_3H\end{cases}\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\\ [6]SO_3H\end{cases}$$

o- und p-**Phenolsulfosäure** entstehen beim Lösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure, erstere bildet sich vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen, schon beim Kochen mit Wasser, sehr leicht in die p-Säure über.

Man trennt die Säuren mittelst der Kaliumsalze, von denen das Kaliumsalz der p-Sulfosäure wasserfrei in hexagonalen Tafeln zuerst krystallisirt; später krystallisirt das Salz der Orthosäure $C_6H_4(OH).SO_3K + 2H_2O$ in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (A. **205**, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Die wässerige Lösung der Orthosäure findet unter dem Namen **Aseptol** als Antisepticum Anwendung (B. **18**, R. 506). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit MnO_2 und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310^0 giebt die Orthosäure Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320^0 und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole (s. Diphenyl).

Durch Jodiren der Parasulfosäure entsteht [2,6]-**Dijod-p-phenolsulfosäure** $C_6H_2J_2(OH).SO_3H$, die unter dem Namen *Sozojodol* als Antisepticum Anwendung findet (B. **21**, R. 250).

m-[1,3]-**Phenolsulfosäure**, entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure (S. 122), mit Kalilauge auf 170—180^0 (B. **9**, 969). Die freie Säure enthält 2 Mol. H_2O. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250^0 Resorcin [1,3]. Erhitzt man p-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenol-[2,4]-disulfosäure, die Entstehung aus Phenol und o- und p-Phenolsulfosäure s. o. das Schema. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenol-[2,4,6]-trisulfosäure, aus Phenol mit conc. SO_4H_2 und P_2O_5. Sie krystallisirt mit $3^1/_2$ H_2O in dicken Prismen.

Amidophenolsulfosäuren, B. **28**, R. 378, 399.

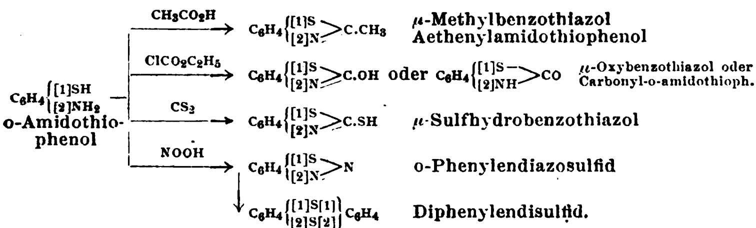
Thioverbindungen des Phenols.

Mercaptane. Thiophenol, *Phenylmercaptan* [*Phenthiol*] C_6H_5SH Sdep. 168^0, sp. Gew. 1.078 (14^0), eine bewegliche widerlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht 1) aus Phenol mit P_2S_5 (Z. f. Ch. 1867, 193); 2) aus benzolsulfosaurem Natrium mit Kaliumhydrosulfid (B. **17**, 2080) und 3) aus Phenyldithiokohlensäureester (s. u.). **Thiophenolquecksilber** $(C_6H_5S)_2Hg$, **Thiokresole** $CH_3C_6H_4SH$, Thiocymol $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3SH$ siehe Carvacrol (S. 132). **Thiophenylacetal** $C_6H_5.S.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 273^0 (B. **24**, 160), **Thiophenylaceton**, Schmp. 34^0, Sdep. 266^0 (B. **24**, 163), mercaptal- (I, 201) und mercaptolartige (I, 214) Verbindungen des Thiophenols (B. **24**, 234; **28**, 1120; A. **253**,

161). **Orthothioameisensäurephenylester** $CH(SC_6H_5)_3$, Schmp. 39° (B. **25**, 347, 361), **Phenylthio-kohlensäureester** $C_6H_5S.CO_2C_2H_5$, Sdep. 260° (B. **19**, 1228), **Phenyldithiokohlensäureester** $C_6H_5S.CSOR$, aus Diazobenzolchlorid und Xanthogensäure, eine allgemeine Reaction. Durch Verseifen entsteht daraus Thiophenol. Es ist dies die bequemste Darstellungsmethode der Thiophenole (B. **21**, R. 915).

Von den Substitutionsproducten des Thiophenols möge das o-Amidothiophenol seiner heterocyclischen Condensationsproducte wegen hervorgehoben werden. **o-Amidothiophenol** $NH_2[2]C_6H_4[1]SH$, Schmp. 26° Sdep. 234°, entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-o-amidothiophenol (s. d.) durch Schmelzen mit Kalihydrat (B. **20**, 2259). **m-Amidothiophenol** (B. **27**, 2816).

Die Condensationen der o-Amidothiophenole (vgl. o-Diamine S. 81, und o-Amidophenole S. 141). 1) o-Amidothiophenol geht beim Erhitzen mit Carbonsäuren, mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in *Benzothiazole* (s. d.) über. 2) Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester, entsteht aus o-Amidothiophenol: *μ-Oxybenzothiazol* (s. d.) oder *Carbonylamidothiophenol*. 3) Mit Schwefelkohlenstoff bildet sich *μ-Sulfhydrobenzothiazol* (s. d.). 4) Salpetrige Säure wandelt es in das o-*Phenylendiazosulfid* (s. d.) um, welches beim Erhitzen auf 200—220° *Diphenylendisulfid* giebt:



Ein heterocyclischer Abkömmling des o-Amidothiophenols ist auch das *Phenylsulfocarbizin* (S. 115). Ueber die Condensation des o-Amidothiophenols mit Brenzcatechin zu *Thiodiphenylamin* s. S. 148.

Sulfide. Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Sdep. 292°, sp. Gew. 1,12, ist eine lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit. Es entsteht durch Destillation von Phenol mit P_2S_5, neben Thiophenol, und von benzolsulfosaurem Natrium mit P_2S_5; ferner durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenolnatrium (B. **28**, 2471) und aus Diphenylsulfon beim Erhitzen mit Schwefel (B. **26**, 2816). Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch ein glühendes Rohr entsteht *Diphenylensulfid* oder *Dibenzothiophen* (s. d.).

Amidophenylsulfide oder Thioaniline. Bildungsweisen: 1) Durch Reduction von Nitrophenylsulfiden. 2) Durch Erhitzen von Anilin und ähnlichen Basen mit Schwefel und Eintragen von Bleiglätte (B. **4**, 384). 3) Alkylirte symmetrische p-Tetraalkyldiamidophenylsulfide werden aus Dialkylanilinen durch Einwirkung von Chlorschwefel erhalten. Durch Silbernitrat und Ammoniak werden die Tetraalkylverbindungen entschwefelt unter Bildung von sym. p-Tetraalkyldiamidodiphenyloxyden, wie $O[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ (B. **21**, 2056). Durch Erhitzen der methylirten Thioaniline, wie

Thio-p-toluidin, mit Schwefel auf höhere Temperatur entstehen Thiazolverbindungen, wie *Dehydrothiotoluidin* (s. Benzothiazole).

Diamidodiphenylsulfid, Thioanilin $S[C_6H_4NH_2]_2$, Schmp. 105°. **o-Diamidodiphenyldisulfid**, Schmp. 93° (B. **27**, 2807). **Thio-p-toluidin, Diamidoditolylsulfid** $S[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$, Schmp. 103°.

Die Natriumsalze der Sulfosäuren des Thio- und *Dithiotoluidins* färben ungebeizte Baumwolle grüngelb, sie sind sog. substantive Baumwollfarbstoffe (B. **21**, R. 877). Die Bisdiazosalze des Thio-p-toluidins, die sich auf der Faser darstellen lassen, liefern mit Naphtylaminsulfosäuren braunrothe Disazofarbstoffe (B. **20**, 664).

Thiodiphenylimide. Von dem einfachsten dieser heterocyclischen Körper, dem *Thiodiphenylamin* $S\begin{cases}[1]C_6H_4[2]\\ [1]C_6H_4[2]\end{cases}NH$ leitet sich der werthvolle Farbstoff *Methylenblau* ab. Die Thiodiphenylamingruppe wird später bei den Heterosechsringverbindungen besprochen.

Thioanisol $S(C_6H_4OCH_3)_2$, Schmp. 46°, und verwandte Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Phenoläther (A. **27**, 2540).

Phenylselenhydrat C_6H_5SeH, Sdep. 183°. **Diphenylselenid** $(C_6H_5)_2Se$, Sdep. 163° (14 mm) (B. **27**, 1761).

Zweiwerthige Phenole.

Mehrere Vertreter dieser Körperklasse finden sich in Pflanzen oder sind aus Pflanzenstoffen als Spaltungsproducte erhalten worden. Technisch ist besonders das *Resorcin* oder m-Dioxybenzol wichtig.

Die allgemeinen Bildungsweisen der zweiwerthigen Phenole entsprechen denen der einwerthigen Phenole: 1) Aus Amidophenolen durch die Diazoverbindungen. 2) Durch Schmelzen a) der einwerthigen Monohalogenphenole, b) der Halogenbenzolsulfosäuren, c) der Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren mit Kalihydrat (S. 122, 136, 144). 3) Aus Dioxybenzolcarbonsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt.

4) o- und p-Dioxybenzole entstehen auch bei vorsichtiger Reduction der ihnen entsprechenden Chinone. 5) Nach Bildungsweise 7) der einwerthigen Phenole (S. 128).

Verhalten. Das Verhalten der Dioxybenzole ist wesentlich bedingt durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander. Die drei einfachsten Dioxybenzole:

Brenzcatechin [1,2], Resorcin [1,3], Hydrochinon [1,4] sind daher typische Vertreter der drei Gruppen zweiwerthiger Phenole. An ihnen wird zweckmässig das Verhalten derartiger Verbindungen erläutert. Hier sei wiederholt darauf hingewiesen, dass die zweiwerthigen Phenole mit Chlor in *hydroaromatische Ketochloride* umgewandelt werden können, deren Kohlenstoffring sich leicht aufspalten lässt. Mit Chloroform und Alkalilauge liefern sie Dioxyaldehyde, mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge Dioxycarbonsäuren.

Brenzcatechingruppe. Alle o-Dioxybenzole färben sich mit Eisenchlorid grün. Sie zeichnen sich ferner vor den m- und p-Verbindungen durch die Fähigkeit aus, leicht unter Ersatz der Hydroxyl-wasserstoffatome cyclische Ester zu bilden.

Brenzcatechin, Pyrocatechin, o-*Dioxybenzol,* [1,2-*Phendiol*] C_6H_4[1,2]$(OH)_2$, Schmp. 104°, Sdep. 245°, ist zuerst durch trockene Destillation von *Catechin,* dem Safte von *Mimosa catechu* erhalten worden (Reinsch 1839) und bildet sich ebenso aus *Moringagerbsäure.*

Es entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat, findet sich im *Kino,* dem eingekochten Safte verschiedener Arten von *Pterocarpus, Butea* und *Eucalyptus,* tritt im Buchenholztheer auf und wird auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösem Schiefer auf Grube Messel bei Darmstadt gewonnen. *Brenzcatechinschwefelsäure* kommt im Pferde- und im Menschenharn vor.

Künstlich entsteht es: 1) aus Phenol durch Oxydation mit H_2O_2; 2) durch Destillation der Protocatechusäure oder [1CO_2H,3,4]-Dioxybenzoësäure; 3) Beim Schmelzen von [1,2]-Chlorphenol, [1,2]-Bromphenol (B. **27**, R. 957. D. P. 76597), [1,2]-Benzoldisulfosäure und [1,2]-Phenolsulfosäure mit Kalihydrat; 4) aus Guajacol, dem Brenzcatechinmonomethyläther (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200°.

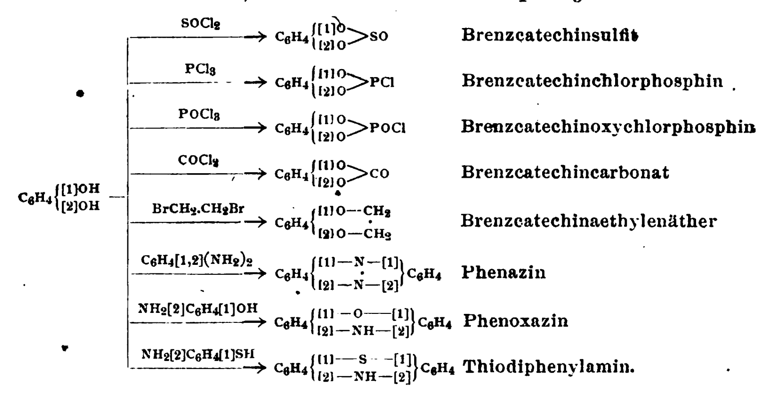
Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann blau und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt, eine Reaction, die weder Resorcin noch Hydrochinon zeigt. Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. In Eisessiglösung wird Brenzcatechin durch Chlor in Tetrachlorbrenzcatechin, Tetrachlor-o-chinon (S. 155) und *Hexachlor*-o-*diketo*-R-*hexen* (S. 28) umgewandelt. In ätherischer Lösung oxydirt salpetrige Säure es zu *Dioxyweinsäure* (I, 525). Ueber die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin (S. 148) die schematische Uebersicht. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt liefert es *Alizarin* (s. d.) und *Hystazarin* (s. d.), vgl. Protocatechualdehyd uud Protocatechusäure.

Aether. **Brenzcatechinmethyläther, Guajacol** HO[1]C_6H_4[2]OCH_3, Schmp. 28°, Sdep. 250°, findet sich im Kreosot aus Buchenholztheer (B. **28**, R. 156). Er entsteht aus Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium bei 180°, sowie durch Erhitzen von vanillinsaurem Calcium und aus Veratrol (B. **28**, R. 362). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün (vgl. Vanillin). **Dimethyläther, Veratrol** C_6H_4[1,2]$(OCH_3)_2$, Schmp. 15°, Sdep. 205°, aus Guajacolkalium und Jodmethyl, aus Veratrumsäure durch Erhitzen mit Kalk. **Aethylenester,** Sdep. 216° (A. **280**, 205).

Die Formeln der cyclischen Ester s. in der Uebersicht über die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. **Brenzcatechinsulfit,** Sdep. 210—211° (B. **27**, 2752). **Brenzcatechinchlorphosphin,** Schmp. 130°. **Brenzcatechin-oxychlorphosphin,** Schmp. 35° (B. **27**, 2569).

Diacetylester C_6H_4[1,2]$(OCOCH_3)_2$. **Kohlensäureester** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]O\end{matrix}\right\rangle CO$, Schmp. 118°, Sdep. 227°, aus Brenzcatechinkalium und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **13**, 697; A. **226**, 84). **Monobenzoylester,** Schmp. 130° (B. **26**, 1076). **Dibenzoylester,** Schmp. 84° (A. **210**, 261).

Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. Unter Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome des Brenzcatechins entstehen *cyclische Ester* mit $SOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$, $COCl_2$ und Aethylenbromid. o-Phenylendiamin, o-Amidophenol und o-Amidothiophenol condensiren sich mit Brenzcatechin zu *Phenazin*, *Phenoxazin* und *Thiodiphenylamin*:



Homologe Brenzcatechine. **Isohomobrenzcatechin** $CH_3[1]C_6H_3[2,3](OH)_2$, Schmp. 47⁰ (B. **24**, 4137). **Homobrenzcatechin** $CH_3[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$, Schmp. 51⁰, Sdep. 251⁰, findet sich in Form seines 3-Methyläthers als **Kreosol** $CH_3[1]C_6H_3[3](OCH_3)[4]OH$, Sdep. 221⁰, im Buchenholztheer neben Phlorol (B. **14**, 2005). Kreosol entsteht auch neben Guajacol (s. d.) bei der Destillation des Guajakharzes. Höhere Homologe des Brenzcatechins wurden durch Behandlung von Brenzcatechin mit aliphatischen Alkoholen und Chlorzink gewonnen (B. **28**, R. 312; D. P. 78882).

Resorcingruppe. Das Resorcin und viele seiner Homologen verbinden sich mit Phtalsäureanhydrid zu *Fluoresceïnen* (s. d.). Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen der m-Dioxybenzole dunkelviolett.

Resorcin $C_6H_4[1,3](OH)_2$, Schmp. 118⁰, Sdep. 276⁰, entsteht aus *Galbanumharz*, *Asa foetida*, und anderen Harzen beim Erhitzen mit Kali, bei der Destillation von Brasilienholzextract. Ferner wird es aus vielen m-Disubstitutionsproducten des Benzols, wie [1,3]-Chlor- und [1,3]-Jodphenol, [1,3]-Phenolsulfosäure, [1,3]-Benzoldisulfosäure u. a. beim Verschmelzen mit Kali oder Natron bei 230—280⁰ erhalten, aus *Umbelliferon* entsteht es ebenfalls auf diesem Weg. Aber auch o- und p-Verbindungen (B. **7**, 1175; **8**, 365) liefern mit Kali oder Natron verschmolzen, besonders bei höherer Temperatur, Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Ortsbestimmungen nicht brauchbar (S. 136). Technisch bereitet man das Resorcin aus m-Benzoldisulfosäure (J. pr. Ch. [2] **20**, 319).

Eigenschaften und Verhalten. Das Resorcin krystallisirt

in rhombischen Prismen oder Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es schmeckt intensiv süss. Seine wässerige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt: Unterschied von Brenzcatechin.

Durch Natriumamalgam wird Resorcin in *Dihydroresorcin* (A. **278**, 20) oder m-*Diketohexamethylen* (B. **27**, 2129) verwandelt, durch Brom in Wasser zu **Tribromresorcin**, Schmp. 111°, Chlor in Eisessig führt es schliesslich in *Heptachlorresorcin* über (S. 29) (B. **26**, 498), das sich leicht aufspalten lässt. Durch Schmelzen mit Natron geht es in Phloroglucin, Brenzcatechin und *Diresorcin* $(HO)_2C_6H_3-C_6H_3(OH)_2$ über (B. **26**, R. 233).

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid, so entsteht *Fluoresceïn*; aus Resorcin und Natriumnitrit entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird: der Indicator *Lacmoïd* (B. **17**, 2617; **18**, R. 126); mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die Farbstoffe *Resorufin* (s. d.) und *Resazurin* (s. d.), Abkömmlinge des *Phenoxazins* (s. d.) (B. **23**, 718). Durch Einwirkung von Diazosalzen auf wässerige oder alkalische Resorcinlösung entstehen Azofarbstoffe und Disazofarbstoffe, mit Diazobenzolnitrat oder -chlorid: **Benzolazoresorcin** $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$, α- und **β-Dibenzol-disazoresorcin** $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ (B. **15**, 2816; **16**, 2858; **17**, 880); mit dem Diazochlorid des Amidoazobenzols: **Azobenzolazoresorcine** $C_6H_5N_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$ (B. **15**, 2817).

Aether und Ester. **Monomethyläther**, Sdep. 243° (B. **16**, 151). **Dimethyläther**, Sdep. 214° (B. **10**, 868). **Diacetylester**, Sdep. 278° (B. **16**, 552). **Dikohlensäureester** $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 300° (B. **13**, 697). **Dibenzoat**, Schmp. 117° (A. **210**, 256). Das Resorcin verbindet sich mit Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure (B. **27**, 1356).

v-Dinitroresorcin $(NO_2)_2[2,4]C_6H_2[1,3](OH)_2$, Schmp. 115°, durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen auf Resorcin. **Iso-dinitroresorcin**, *Styphninsäure*, *Oxypikrinsäure* $(NO_2)_2[4,6]C_6H_2[1,3](OH)_2$, Schmp. 212°.

Trinitroresorcin $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$, Schmp. 175°, entsteht durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze, wie *Galbanum* u. a. m., ferner durch Nitriren von m-Nitrophenol und verschiedenen Dinitrophenolen. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht eine grüne Färbung (Pikrinsäure: blutroth). **Diaethylester** Schmp. 120°.

Homologe Resorcine. Von den nachfolgenden Körpern ist das weiter unten eingehender abgehandelte Orcin bei weitem am wichtigsten:

		Schmp.	Sdep.	
Orcin	$CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$	107°	289°.	
Kresorcin	$CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$	104°	269°	(B. **19**, 136).
2,6-Dioxytoluol	$CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$	64°	—	(B. **17**, 1963).
2,4-Dioxy-m-xylol	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,4](OH)_2$	147°	149°	(B. **23**, 3114).
m-Xylorcin	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[4,6](OH)_2$	125°	277°	(B. **19**, 2318).
β-Orcin	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[3,5](OH)_2$	163°	279°	(B. **19**, 2318).
Mesorcin	$(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(OH)_2$	149°	275°	(A. **215**, 100).
Di-tertiär-amylresorcin	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,3](OH)_2$	89°	—	(B. **25**, 2653).

Orcin $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ ist das wichtigste der sechs der Theorie nach denkbaren und bekannten Dioxytoluole (B. **15**, 2995); es findet sich in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Lecanora*

theils in freiem Zustand, theils als *Orcincarbonsäure* oder *Orsellinsäure*, theils als *Erythrin* oder *Diorsellinsäure-erythritester* (I, 500). Es wird aus der Orsellinsäure durch trockene Destillation, oder durch Kochen mit Kalk erhalten.

Orcin entsteht auch durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Ferner ist Orcin aus 3,5-Dinitro-p-toluidin und aus anderen Toluolderivaten unter Ersatz der substituirenden Gruppen durch Hydroxylgruppen erhalten worden (B. **15**, 2990). Orcin bildet sich bei der Destillation von s-dioxyphenylessigsaurem Silber $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2Ag$ (B. **19**, 1451) und beim Erhitzen von Dehydracetsäure (I, 501) mit concentrirter Natronlauge (B. **26**, R. 316).

Orcin krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56°, verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 107°; siedet bei 290°. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH Gruppen in der Metastellung (S. 83). Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluoresceïn (S. 149). Durch Behandlung mit Chlor in Eisessig entsteht **Trichlororcin**, Schmp. 127°, mit Chlor in Chloroform **Pentachlororcin** oder [1,3,5]-**Diketomethylpentachlor-R-hexen** (B. **26**, 317) (S. 29).

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Orcins an der Luft stehen, so geht es in Orceïn $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (B. **23**, R. 647) über, das sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden gibt es rothe Lackfarben. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs*, auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt, welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird ebenfalls aus Flechten: *Roccella* und *Leconora*, durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen *Lackmus*.

Isorcin, *Kresorcin* oder *γ-Orcin*, aus 2,4-Toluoldisulfosäure mit Kali u. s. w. p-**Xylolorcin** oder *β-Orcin*, aus m-Dinitro-p-xylol, färbt sich in ammoniakhaltiger Luft rasch roth. Es ist aus verschiedenen Flechtensäuren, wie *Usninsäure*, durch Destillation erhalten worden.

Mesorcin oder *Dioxymesitylen* entsteht aus Dinitromesitylen.

Hydrochinongruppe. Die p-Dioxybenzole werden gewöhnlich Hydrochinone genannt, weil sie leicht durch Reduction der p-Chinone erhalten werden und ebenso leicht schon durch Oxydation mit Eisenchlorid in Chinone übergehen.

Hydrochinon, p-*Dioxybenzol* $C_6H_4[1,4](OH)_2$, Schmp. 169°, wurde zuerst bei der trockenen Destillation der *Chinasäure* (s. d.) und

beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet (Wöhler, A. **65**, 349):

$$C_6H_7(OH)_4COOH + O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Es entsteht durch Spaltung des Glucosids *Arbutin* (s. d.) neben Glucose. Ferner bildet es sich bei der elektrolytischen Oxydation einer mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Benzollösung (B. **27**, 1942), aus p-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180°, aus [2,5]-Oxysalicylsäure, aus p-Amidophenol und in kleinen Mengen bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

Man stellt das Hydrochinon durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure dar, entzieht es der wässerigen Flüssigkeit mit Aether und krystallisirt aus heissem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser unter Reinigung mit Thierkohle um (B. **19**, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, es sublimirt in monoklinen Blättchen und krystallisirt in hexagonalen Prismen; rasch erhitzt zersetzt es sich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit H_2S und SO_2 bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Hydrochinonlösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt, als Zwischenproduct entsteht *Chinhydron* (S. 157). Mit Hydroxylamin bildet Hydrochinon, ebenso wie Chinon: *Chinondioxim* (S. 161) (B. **22**, 1283). Hydrochinon findet als „Entwickler" in der Photographie Verwendung und als antifermentatives und antipyretisches Mittel in der Therapie.

Aether. **Methylhydrochinon** $CH_3O[4]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 53°, Sdep. 247°, aus *Methylarbutin* (s. o.), aus Hydrochinon mit Aetzkali und Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali (B. **14**, 1989). **Dimethyläther**, Schmp. 56°, Sdep. 205°. **Aethyläther**, Schmp. 66°, Sdep. 246°. **Diaethyläther**, Schmp. 71°.

Hydrochinonbischlorphosphin $C_6H_4(OPCl_2)_2$, Schmp. 65°, Sdep. 200° (65 mm) und **Hydrochinonbisoxychlorphosphin** $C_6H_4(OPOCl_2)_2$, Schmp. 123°, Sdep. 270° (70 mm) (B. **27**, 2568).

Hydrochinondiacetat $C_6H_4(OCOCH_3)_2$, Schmp. 123°. **Hydrochinondibenzoat** $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, Schmp. 199°.

Homologe Hydrochinone wurden meist durch Einwirkung von SO_2 auf die homologen Chinone erhalten. **Toluhydrochinon** entsteht auch aus *β-Tolylhydroxylamin* (S. 54). Das **Hydro-p-xylochinon** führt ausserdem den Namen *Hydrophloron*. Das **Dimethylhydrothymochinon**, Sdep. 249°, findet sich im ätherischen Oel von *Arnica montana* (A. **170**. 363). Das **Di-tertiär-amylhydrochinon** entsteht aus Hydrochinon und Isoamylen mit Eisessig und Schwefelsäure (B. **25**, 2650).

		Schmp.
Hydrotoluchinon . . .	$CH_3[1]C_6H_3[2,5](OH)_2$,	124° (A. **215**, 159; B. **15**, 2981).
Hydro-o-xylochinon . . .	$(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6](OH)_2$	121° (B. **18**, 2673).
Hydro-m-xylochinon . .	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5](OH)_2$	150° (B. **18**, 1151).
Hydro-p-xylochinon . .	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$	212° (A. **215**, 169).
Hydro-cumochinon . .	$(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6](OH)_2$	169° (B. **18**, 1152).
Hydro-thymochinon . .	$(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$	139° Sdep. 290°.
Di-tert.-amylhydrochinon	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,4](OH)_2$	185°.

Substituirte Hydrochinone. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf p-Chinon wurden Monochlor- und Monobromhydrochinon erhalten (B. **12**, 1504), aus Monochlorchinon: Dichlorhydrochinon u. s. w. (A. **210**, 153). Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon entstehen aus dem entsprechenden gechlorten Chinon mit SO_2.

Monochlor-	Schmp.	104°;	Monobrom-	Schmp.	110°
[2,5]-Dichlor-	"	166°;	[2,5]-Dibrom-	"	186°
[2,6]-Dichlor-	"	158°;	[2,6]-Dibrom-	"	163°
Trichlor-	"	134°;	Tribrom-	"	136°
Tetrachlor-	"	232°;	Tetrabrom-	"	244°.

Durch Nitriren des Diaethyläthers und des Diacetates des Hydrochinons entstehen [1,3]-**Dinitro-** und [2,5]-**Dinitrodiaethylhydrochinon**, Schmp. 233° und 176° (A. **215**, 149), die in dasselbe **Trinitrodiaethylhydrochinon**, Schmp. 130° übergehen, und [2,5]-**Dinitrohydrochinondiacetat**, Schmp. 96°. Letztere Verbindung tauscht leicht eine NO_2 Gruppe gegen NHC_6H_5 aus (B. **24**, 3824).

Nitrohydrochinon, Schmp. 133°, aus Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **48**, 179). **Dinitrohydrochinon** aus Dinitroarbutin und aus Dinitrohydrochinondiacetat. Durch Reduction wurden aus den Nitroverbindungen **Amidohydrochinone** erhalten (B. **22**, 1656; **23**, 1211). 1,4-**Diamidohydrochinon** entsteht aus dem Dioxim des 2,5-Dioxychinons (S. 159).

Dichlorhydrochinondisulfosäure $(HO)_2C_6Cl_2(SO_3H)_2$, aus Tetrachlorchinon und Kaliumdisulfit (A. **114**, 324). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie unter Oxydation durch Luftsauerstoff in *Euthiochronsäure* (S. 159) über.

Dreiwerthige Phenole.

Die drei isomeren Trioxybenzole sind in dem Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon bekannt.

Pyrogallol, *Pyrogallussre* C_6H_3[1,2,3]$(OH)_3$, Schmp. 132°, entsteht unter Abspaltung von CO_2 aus der Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure CO_2H[1]C_6H_2[3,4,5]$(OH)_3$ beim Erhitzen für sich, wie Scheele zuerst 1786 beobachtete, oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 210°; ferner aus den zwei p-Chlorphenol-disulfosäuren und aus *Hämatoxylin* beim Schmelzen mit Kalihydrat. Es bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbirt sehr energisch Sauerstoff (B. **14**, 2666), bräunt sich und zersetzt sich in CO_2, Essigsäure und braune Substanzen. Es dient in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Durch oxydhaltiges Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag von $C_6H_3(OH)_2OPbOH$. In wässeriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin.

Dimethyäther, Schmp. 51°, Sdep. 252°, im Buchenholzkreosot (B. **11**, 333). Durch Oxydationsmittel wird er zu *Coerulignon* (s. d.), einem Diphenylderivat, oxydirt. Trimethyläther, Schmp. 47°, Sdep. 235° (B. **21**, 607, 2020). Aethyl-, Diaethyl- und Triaethyläther schmelzen bei 95°, 79° und 39°.

Das syrupöse **Dimethylacetat** giebt mit Chromsäure ein Chinon $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$, das **Triacetat** krystallisirt.

Trichlorpyrogallol $C_6Cl_3(OH)_3$ schmilzt unter Zersetzung bei 177° (B. **20**, 2035).

Tribrompyrogallol $C_6Br_3(OH)_3$, aus Pyrogallol mit Brom, geht mit Brom erwärmt in **Xanthogallol** $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, Schmp. 122°, über (A. **245**, 335).

Methyl-pyrogalloldimethyläther $CH_3C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Schmp. 36°, Sdep. 265°, findet sich im *Buchenholzkreosot* (B. **12**, 1371). **Methyl-[3,4,5]-pyrogallol-[4,5]-dimethyläther**, Iridol, Schmp. 57°, Sdep. 249°, aus *Iridinsäure* $CO_2H.CH_2C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ durch Destillation (B. **26**, 2018). **Propylpyrogalloldimethyläther,** *Pikamar* $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Sdep. 245°, wurde von Reichenbach im Buchenholzkreosot entdeckt (B. **11**, 329).

Phloroglucin $C_6H_3[1,3,5](OH)_3$ schmilzt rasch erhitzt bei 218°. Es wurde 1855 von Hlasiwetz durch Spaltung von *Phloretin* (s. d.) zuerst erhalten und entsteht auch aus *Quercetin*, *Hesperidin* und anderen *Glycosiden* (s. d.). Es bildet sich beim Verschmelzen verschiedener Harze, wie Catechin, Kino, Gummigutt, Drachenblut und anderen mit Kali. Durch Schmelzen mit Natron wird Phloroglucin aus Resorcin (S. 148) dargestellt (B. **14**, 954; **18**, 1323), sowie aus Orcin (S. 149) und Benzoltrisulfosäure (S. 123) gewonnen. *Phloroglucintricarbonsäureester* (s. d.) geht beim Verseifen unter Abgabe von $3CO_2$ in Phloroglucin über (B. **18**, 3454).

Das Phloroglucin krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100° verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 218° und sublimirt. Es schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett blau gefärbt und giebt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung wird Phloroglucin in *Dichloressigsäure* und *Tetrachloraceton* gespalten (S. 30); als Zwischenproduct entsteht zunächst *Hexachlortriketo*-R-*hexylen*. Ueber die Einwirkung von Brom s. B. **23**, 1707. Durch Reduction wird das Phloroglucin in *Phloroglucit* (s. d.) oder sym. *Trioxyhexamethylen* (B. **27**, 357) übergeführt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach, so mit Phenylcyanat (B. **23**, 269), wie ein dreiwerthiges Phenol $C_6H_3(OH)_3$; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und könnte daher als ein Triketon, als *Triketo-hexamethylen* aufgefasst werden (B. **19**, 159):

$$CH\begin{matrix}\nearrow C(OH)_CH \searrow \\ \searrow C(OH){=}CH \nearrow\end{matrix}C.OH \quad \text{und} \quad CH_2\begin{matrix}\nearrow CO_CH_2 \searrow \\ \searrow CO_CH_2 \nearrow\end{matrix}CO$$

Trioxybenzol **Triketo-hexamethylen,**

wenn sein Verhalten als Trioxybenzol nicht bekannt wäre. Zur Erklärung der Trioximbildung könnte man annehmen, dass die [1,3,5]-Trioxybenzolformel die labile Pseudoform (I, 46) des Phloroglucins sei. Nothwendig ist diese Annahme nicht. Man kann sich auch vorstellen, dass sich das

Hydroxylamin zunächst an die doppelte Bindung des Trioxybenzolringes anlagert und hierauf die Abspaltung der drei Mol. Wasser erfolgt.

Normale Phloroglucinäther. **Trimethyläther**, Schmp. 52°, Sdep. 255° und **Triaethyläther**, Schmp. 43°, entstehen durch Erhitzen der alkoh. Lösungen des Phloroglucins mit HCl und dann mit Jodmethyl und Kali (B. **21**, 603), der Trimethyläther auch aus *Methylhydrocotoïn* mit Kali (B. **26**, 784). **Phloroglucintriacetat**, Schmp. 105°. Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten s. B. **28**, 24. **Trinitrosophloroglucin** $C_6(NO)_3(OH)_3$ (B. **11**, 1375). **Trinitrophloroglucin** $C_6(NO_2)_3(OH)_3$. **Triamidophloroglucin** $C_6(NH_2)_3.(OH)_3$ liefert beim Kochen mit MnO_2 und Soda *Krokonsäure* (B. **26**, 2185).

Behandelt man das Phloroglucin mit CH_3J und alkoholischem Kali, so entsteht schliesslich **Hexamethylphloroglucin** oder **Hexamethyltriketohexamethylen** $C_6(CH_3)_6O_3$, Schmp. 80°, Sdep. 248°, es wird durch rauchende Salzsäure gespalten in Di-isopropylketon und Isobuttersäure (B. **23**, R. 462).

Phloroglucintrioxim $C_6H_6(NOH)_3$, Krystallpulver, das bei 155° explodirt. Phenylhydrazin addirt sich an Phloroglucin, ähnlich wie an Oxalessigester und Dioxobernsteinsäureester (S. 108).

Oxyhyhydrochinone werden durch Reduction von Chinonen erhalten. Das **Oxyhydrochinon** $C_6H_3[1,2,4](OH)_3$, entsteht neben Tetra- und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (B. **18**, R. 24). Es ist krystallinisch, in Wasser und Aether sehr leicht löslich und färbt sich in wässeriger Lösung rasch dunkel. Schmilzt bei 140,5°. Durch Eisenchloridlösung wird es dunkel grünbraun gefärbt. Sein Triaethyläther $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht aus Triaethoxybenzoësäure (aus Aesculetin) und durch Aethylirung von Aethyloxyhydrochinon und schmilzt bei 34° (B. **20**, 1133). Der Trimethyläther $C_6H_3(O.CH_3)_3$, aus *Methoxychinon* (S. 158), siedet bei 247°.

Vierwerthige Phenole. Von den drei denkbaren isomeren Tetraoxybenzolen sind das sym. und das as. Tetraoxybenzol in freiem Zustand bekannt; das dritte hat man in Form einfacher Aether aus Pflanzenstoffen bereitet.

1) **Apionol**, v-*Tetraoxybenzol*, [*Phentetrol*] wurde als **Dimethylapionol** $C_6H_2[1,2,3,4](OCH_3)_2(OH)_2$, Schmp. 106°, Sdep. 298° aus der *Apiolsäure* durch Kalihydrat erhalten. **Tetramethylapionol** $C_6H_2(OCH_3)_4$, Schmp. 81°. **1,2-Methylen-3,4-dimethylapionol**, *Apion* $C_6H_2(O_2:CH_2)(OCH_3)_2$, Schmp. 69°, aus *Apiolsäure* oder *Apioncarbonsäure* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **24**, 2608).

1-n-Propyl-2,3,4,5-tetraoxybenzol entsteht als Methylendimethyläther, *Dihydroapiol*, Schmp. 25°, Sdep. 292°, durch Reduction von *Isapiol*.

2) as-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,3,5](OH)_4$, aus Iretol mit Salzsäure bei 150°, amorphe, glasartige Masse. Der **1,3-Dimethyläther**, Schmp. 158°, entsteht aus dem 1,3-*Dimethoxy*-2,5-*chinon* (S. 159) durch Reduction. Tetramethyläther, Schmp. 47°, Sdep. 271° (B. **23**, 2291). Einer seiner Monomethyläther ist das **Iretol** $CH_3O.C_6H_2(OH)_3$, Schmp. 186°, das sich neben *Iridinsäure* aus *Irigenin* mit Kali bildet (B. **26**, 2015).

3) s-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,4,5](OH)_4$, Schmp. 215—220°, entsteht aus 1,4-*Dioxy*-2,5-*chinon* (S. 159), durch Reduction mit Zinnchlorür. Tetracetyläther, Schmp. 217° (B. **21**, 3374).

Dichlortetraoxybenzol, *Hydrochloranilsäure* $C_6Cl_2(OH)_4$ aus Chloranilsäure (S. 159) mit warmer, wässeriger schwefliger Säure (A. **146**, 32)

Amido-s-tetraoxybenzol aus Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür, ebenso **Nitroamido-s-tetraoxybenzol** und **Diamido-s-tetraoxybenzol** (B. **18**, 502) aus Nitranilsäure (S. 159). Die Diamidoverbindung liefert beim Kochen mit Kali: Ammoniak und *Krokonsäure* (S. 160); durch Oxydation geht sie in *Diamidodioxychinon* (S. 159) über.

Hydroeuthiochronsaure Alkalisalze s. Euthiochronsäure S. 159.

Fünfwerthige Phenole sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem *Quercit*, der bei den Cyclohexanabkömmlingen abgehandelt wird, das *Pentoxyhexahydrobenzol* kennen gelernt.

Sechswerthige Phenole. Bei den Benzolringbildungen (S. 25) wurde die merkwürdige Erscheinung des Hexaoxybenzolkaliums oder Kohlenoxydkaliums (1834 von Liebig entdeckt, A. **11**, 182) beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium angeführt, die Nietzki und Benkiser 1885 erwiesen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die frisch bereitete Reactionsmasse aus Kohlenoxyd und Kalium entsteht

Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$, das sich auch aus Trichinoyl (S. 160) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet und in feinen grauweissen Nadeln abscheidet. Die Nadeln färben sich an der Luft rothviolett, sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen 200°. Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung $C_6(O.C_2H_3O)_6$, eine bei 203° schmelzende Krystallmasse (B **18**, 506):

8. Chinone.

Als Chinone bezeichnet man alle Verbindungen, bei denen zwei am Benzolkern stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Der Ersatz findet entweder in o- oder in p-Stellung statt. Man unterscheidet Orthochinone und Parachinone, von denen die Parachinone für die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe besonders kennzeichnend sind. Metachinone sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Orthochinone. Hierher gehören Tetrahalogensubstitutionsproducte des in freiem Zustande unbekannten o-Benzochinons: **Tetrachlor-o-benzochinon** $C_6Cl_4[1,2]O_2$, Schmp. 131°, und **Tetrabrom-o-benzochinon** $C_6Br_4[1,2]O_2$, Schmp. 150°, entstehen durch Einwirkung von Cl oder Br auf Brenzcatechin (S. 147), gelöst in Eisessig (Zincke, B. **20**, 1776).

Homologe gechlorte Orthochinone bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Orthodiaminchlorhydrate. Die zunächst entstehenden o-Diketochloride lassen sich zu gechlorten o-Dioxybenzolen reduciren, die dann durch Oxydation die gechlorten o-Chinone geben (B. **27**, 560).

Parachinone. Die Constitution der wahren Chinone oder Parachinone der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht sicher festgestellt. Man betrachtet dieselben entweder als Benzolderivate und nimmt alsdann die Sauerstoffatome untereinander gebunden an, oder als p-Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketongruppen.

Die erste Anschauung vergleicht die Parachinone, die in der That kräftige Oxydationsmittel sind, mit den Superoxyden. Bei der Reduction

gehen die Parachinone nicht in p-Diglycole der p-Dihydrobenzole, sondern in p-Dioxybenzole, in die sog. Hydrochinone, in wahre Benzolderivate über. Auch durch Einwirkung von PCl_5 wird jedes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Der Hyperoxydformel der Parachinone steht die p-Diketonformel gegenüber, für welche die Bildung eines Monoxims und eines Dioxims als Grund angeführt wird, sowie die Addition von 2Br und 4Br an Parachinon (J. pr. Ch. [2] **42**, 61; B. **23**, 3141). Als Chinonmonoxim fassen die meisten Chemiker das Nitrosophenol (S. 139) auf. Phenylhydrazone der p-Chinone hat man nicht erhalten können, da das Phenylhydrazin von den p-Chinonen oxydirt wird (B. **18**, 786). Die verschiedenen Formeln für das gewöhnliche Chinon und seine Oxime sind folgende:

Hyperoxydformel
(1867 Graebe, Z. f. Ch. N. F. **3**, 39)

Ketonformel (Fittig, A. **180**, 23) | Chinonmonoxim Nitrosophenol | Chinondioxim | Ketonformel (Claus, J. pr. Ch. [2] **37**, 461)

Trotzdem die zweite Reihe von Formeln, welche zur Zeit vor der ersten Reihe bevorzugt wird, die Chinone als dihydroaromatische Verbindungen erscheinen lässt, schien es zweckmässig, die Chinone im Anschluss an die Oxybenzole, mit denen sie genetisch eng verknüpft sind, abzuhandeln.

Chinon, *Benzochinon* $C_6H_4O_2$, Schmp. 116°, ist zuerst 1838 von Woskresensky durch Oxydation von *Chinasäure* (s. d.), einer Hexahydrotetraoxybenzoësäure, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Woskresensky nannte den Körper *Chinoyl*, den Namen Chinon schlug Berzelius vor (Berz. Jahresb. **19**, 407).

Das Chinon entsteht aus Hydrochinon oder p-Dioxybenzol (S. 150) mit Eisenchlorid und aus vielen p-Diderivaten des Benzols durch Oxydation, meist mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so aus p-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, p-Amidoazobenzol, p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamidodiphenyl oder Benzidin. Man stellt es durch Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure dar nach Nietzki's Vorschrift (B. **20**, 2283). Auch durch Oxydation von *Chinit* (s. d.) ist es erhalten worden.

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen. Es riecht eigenthümlich durchdringend stechend und sublimirt leicht. Es greift die Haut an. Mit Wasserdampf ist es flüchtig und in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Sonnenlicht wird es verändert, mit Benzaldehyd geht es im Sonnenlicht in *Dioxybenzophenon* (s. d.)

über (vgl. I, 68). Schweflige Säure oder Zink und Salzsäure reduciren es zunächst zu Chinhydron, einem Additionsproduct von Chinon und Hydrochinon, das mit nascirendem Wasserstoff Hydrochinon giebt.

Auch andere Phenole vereinigen sich leicht additionell mit Chinon (s. u.). Durch conc. Salpetersäure wird es in der Kälte gelöst, in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure zersetzt. Mit Brom vereinigt sich Chinon zu Chinondi- und Chinontetrabromid, Schmp. 86° und Schmp. 170—175°. Die dem Chinontetrabromid entsprechende Wasserstoffverbindung, das p-*Diketohexamethylen* (s. d.), ist von *Succinylbernsteinsäureester* (I, 435) ausgehend erhalten worden.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chinon in p-Dichlorbenzol (S. 43), Hydroxylaminchlorhydrat in *Chinonmonoxim* oder *Nitrosophenol* (S. 139) und *Chinondioxim* (S. 161). Durch Phenylhydrazin wird es zu Hydrochinon reducirt. Mit Anilin giebt das Chinon *Dianilidochinon*, *Dianilidochinonanil* und *Dianilidochinondianil*.

Phenoladditionsproducte des Chinons (A. **215**, 134). **Phenochinon** $C_6H_4O_2.2C_6H_5OH$, Schmp. 71°, bildet sich durch Addition von Chinon und Phenol. Es ist leicht flüchtig, krystallisirt in rothen Nadeln und wird durch Kalilauge blau, durch Barytwasser grün gefärbt.

Chinhydron $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ wird durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, und wird durch fortgesetzte Oxydation in Chinon, durch Reduction schliesslich in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht und löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon.

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht vielleicht den folgenden Formeln (B. **28**, 1615):

```
                 HO—C—OC6H5                                   HO—C—OH
                   / \                                          / \
Phenchinon       CH   CH              Chinhydron   C6H4 {     CH   CH
                 ..   ..                                      ..   ..
                 CH   CH                                      CH   CH
                   \ /                                          \ /
                C6H5O—C—OH                                    HO—C—OH
```

Homologe p-Chinone. Die homologen p-Chinone entstehen 1) durch Oxydation der entsprechenden p-Dioxybenzole oder Hydrochinone, schon mit Eisenchlorid, der entsprechenden p-Diamine, p-Amidophenole, wie Amidothymol und mancher anderen zur Parareihe gehörigen Disubstitutionsproducte mit Eisenchlorid, Chromsäure oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. 2) Aber auch Monosubstitutionsproducte der Alkylbenzole liefern besonders bei der Oxydation mit Chromsäure p-Chinone, vor allem Amido- und Oxyalkylbenzole oder Alkylphenole, so entsteht aus o-Toluidin: **Toluchinon**, aus Thymol und Carvacrol: **Thymochinon** oder *Thymoïl*. Manchmal wird sogar zu Gunsten der p-Chinonbildung eine Alkylgruppe verdrängt und durch Sauerstoff ersetzt, z. B. bei der Oxydation von Amidomesitylen (B. **18**, 1150) zu m-Xylochinon und von Pseudocumidin zu p-Xylochinon. 3) p-Xylochinon und Durochinon wurden synthetisch durch Einwirkung von Alkalilauge auf die aliphatischen α-Diketone: *Diacetyl* und *Acetylpropionyl* (I, 316; II, 25) gewonnen, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann die p-Chinone gebildet werden:

```
CH3.CO.CO.CH3          CH3.C . CO.CH3          CH3.C . CO.CH
                ——→        ..             ——→      ..    ..
CH3.CO.CO.CH3          CH.CO.CO.CH3            CH.CO.C.CH3
  Diacetyl            Dimethylchinogen         p-Xylochinon.
```

Das **p-Xylochinon** oder *Phloron* findet sich auch im Buchenholztheer.

Eigenschaften. Die homologen p-Chinone sind ihrem Urbilde, dem Benzochinon, sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt, riechen ähnlich wie Chinon, sublimiren leicht und verhalten sich chemisch wie p-Benzochinon. Sie bilden Chinhydrone (S. 157), lassen sich durch schweflige Säure leicht zu p-Hydrochinonen (S. 151) reduciren, bilden mit Hydroxylamin: Nitrosophenole (S. 139) und Chinondioxime (S. 161) u. s. w.

Toluchinon . .	$CH_3[1]C_6H_3[2,5]O_2$ . . .	Schmp. 67°.
o-Xylochinon . .	$(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6]O_2$ . .	„ 55°.
m-Xylochinon . .	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5]O_2$ . .	„ 102°.
p-Xylochinon . .	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$ . .	„ 123°.
Pseudocumochinon	$(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6]O_2$ . .	„ 11° (B. **27**, 1430).
Durochinon . .	$(CH_3)_4[1,2,4,5]C_6[3,6]O_2$ . .	„ 111° (B. **21**, 1420).
Thymochinon . .	$(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$	„ 45°, Sdep. 232°.

Lässt man eine ätherische Lösung von Thymochinon im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich **Polythymochinon**, Schmp. 200°, aus (B. **18**, 3195).

Halogensubstituirte Chinone entstehen durch Substitution der Chinone und durch Oxydation halogensubstituirter Hydrochinone (S. 152).

Ein Gemenge von **Tri-** und **Tetrachlorchinon**: *Chloranil* genannt, goldglänzende Blättchen, entsteht aus vielen Benzolabkömmlingen, wie Anilin, Phenol, Isatin (s. d.), bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Das Chloranil wurde als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen verwendet. Man trennt Tri- und Tetrachlorchinon von einander unter Benutzung der Unlöslichkeit des Tetrachlorhydrochinons in Wasser. Aus dem Chlorhydrochinon gewinnt man durch Oxydation mit Salpetersäure die Chlorchinone (A. **146**, 9; **210**, 145; **234**, 14):

Monochlorchinon	Schmp. 57°;	**Monobromchinon**	Schmp. 55°,
[2,5]-**Dichlorchinon** .	„ 159°;	[2,5]-**Dibromchinon** .	„ 188°.
[2,6]-**Dichlorchinon** .	„ 120°;	[2,6]-**Dibromchinon** .	„ 122°.
Trichlorchinon .	„ 166°;	**Tribromchinon** .	„ 147°.
Tetrachlorchinon	subl.	**Tetrabromchinon**	subl.

Tetrachlorchinon geht mit PCl_5 in phosphorhaltige Producte $C_6Cl_5.OPOCl_2$ (?) und dann in Hexachlorbenzol (S. 43) über (B. **24**, 927). Es addirt 2 Chloratome und liefert *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* (S. 29), das sich mit Natronlauge in Dichlormaleïnsäure und Trichloraethylen spaltet. Mit Kalilauge liefern Trichlorchinon und Tetrachlorchinon: chloranilsaures Kalium (S. 159), Tribrom- und Tetrabromchinon: bromanilsaures Kalium.

Nitrochinon $NO_2C_6H_3O_2$, Zersetzungspunkt 206°, gelbe schillernde Kryställchen, aus 2-Nitro-p-amidophenol $NO_2[2]C_6H_3[4]NH_2[1]OH$ durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Fast unlöslich in Wasser, mit dessen Dämpfen es nicht flüchtig ist, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es färbt die Haut schwarz (B. **28**, 1386).

Amidochinone. Aus der Chloranilsäure (s. d.) wurde das **Chloranilamid** $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse alkoholische Lösung von Chinon bildet sich neben Hydrochinon: **Dianilidochinon, Dianilidochinonanil** und **-dianil** (S. 162) und 2,5-*Dioxy*-1,4-*chinon* (S. 159).

Oxychinone und Polychinoyle.

Benzoloxychinone. Methoxychinon $CH_3O[2]C_6H_3:O_2$, Schmp. 140°, entsteht aus o-Amidoanisol durch Oxydation mit Chromsäure. **Chloranil-**

aminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$ aus Chloranil. **2,6-Dimethoxychinon** $(CH_3O)_2[2,6]C_6H_2O_2$, Schmp. 249°, aus Trimethylpyrogallol und Trimethylphloroglucin (S. 154) durch Oxydation (B. **26**, 784). **2,5-Dioxychinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_2O_2$ entsteht aus Dioxychinoncarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Diamidoresorcin durch Oxydation in alkoholischer Lösung (B. **21**, 2374; **22**, 1285) und aus Dianilidochinon mit verd. Schwefelsäure (B. **23**, 904). Schwarzbraune Krystalle, die über 185° sublimiren. Durch Behandlung mit Zinnchlorür geht es in sym. Tetraoxybenzol (S. 154), mit Anilin in Dianilidochinon (s. o.) über.

Substitutionsproducte des 2,5-Dioxychinons sind von Tetrachlor- und Tetrabromchinon ausgehend erhalten worden, in denen zwei Halogenatome sich mit grösserer Leichtigkeit austauschen als Halogenatome der Halogenalkyle.

Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, röthliche, glänzende Schuppen, wird durch Säuren aus dem **chloranilsauren Kalium** $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$ abgeschieden, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das chloranilsaure Kalium entsteht sowohl aus Tri- als aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Kalilauge. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor auf Chloranilsäure entstehen *Tri-* oder *Tetrachlortetraketohexamethylen*, die leicht unter Zwischenbildung unbeständiger Oxysäuren in *Trichlor-* und *Tetrachlortriketopentamethylen* übergehen (B. **25**, 827, 842).

Bromanilsäure $C_6Br_2(OH)_2O_2$ entspricht der Chloranilsäure und liefert mit Brom ähnliche Umwandlungsproducte wie die Chloranilsäure (s. o.) mit Chlor.

Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, goldgelbe Nadeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei 170°. Sie wird aus Hydrochinon und Chinon durch salpetrige Säure, aus Chloranil mit Natriumnitrit, aus Terephtalsäure und Dioxychinonterephtalsäure durch rauchende Salpetersäure erhalten. Durch Reduction geht die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol (S. 155) über, das den Uebergang von dem Chloranil zu dem Trichinoyl (s. u.) und dem Hexaoxybenzolkalium ermöglicht (S. 160).

Amidoanilsäure, *Diamidodioxychinon* $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$, rothblaue Nadeln, aus Diamidotetraoxybenzol (S. 155) durch Oxydation an der Luft oder durch salpetrige Säure (B. **21**, 1850).

Euthiochronsaures Kali $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$ s. Dichlordihydrochinondisulfosäure (S. 152).

Tetraoxychinon, früher *Dihydrocarboxylsäure* genannt, $C_6(OH)_4O_2$, schwarze Nadeln mit grünem Metallschimmer, entsteht aus Hexaoxybenzol durch Oxydation der wässerigen Lösung an der Luft (B. **18**, 507, 1837) und aus Diamidodioxychinon (s. d.) beim Kochen mit Salzsäure, sowie aus Inosit (s. d.) mit conc. Salpetersäure. Es ist eine zweibasische Säure.

Polychinoylverbindungen. Wie bei dem Benzochinon (S.156) erwähnt wurde, hatte Woskresensky diesen Körper ursprünglich *Chinoyl* genannt. In etwas anderem Sinne führten Nietzki und Benckiser diesen Namen ein, nämlich für die Chinongruppe O_2, als sie im *Dioxydichinoylbenzol* und im *Trichinoylbenzol* Körper entdeckten, die mehr als eine Chinongruppe O_2 enthielten. Der Einfachheit wegen kürzten sie diese Namen ab in **Dioxydichinoyl** und **Trichinoyl.**

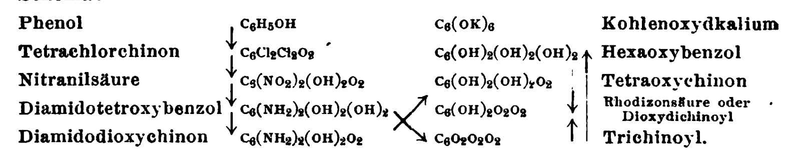
Dioxydichinoyl, *Rhodizonsäure* $C_6(OH)_2{:}O_2{:}O_2$, entsteht durch Reduction von Trichinoyl mit wässeriger schwefliger Säure (B. **18**, 513). Es

bildet farblose, in Wasser leicht lösliche und zersetzliche Blättchen. Das **Kaliumsalz** $C_6(OK)_2:O_2:O_2$, aus der Säure mit Potasche darstellbar, bildet sich auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (S. 155) mit Alkohol. Dunkelblaue in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln (B. **18**, 1838).

Die Rhodizonsäure enthält wahrscheinlich die 4 Chinonsauerstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffatomen 1,2,3,4 und nicht 1,2,4,5, was aus dem Verhalten ihres Spaltungsproductes, des Krokonsäuredihydrürs (s. u.), folgt, das kein *Azin* bildet, und aus der Thatsache, dass die Rhodizonsäure mit einem o-Diamin wie Toluylendiamin nur ein *Monazin* bildet. Bei 1,2,4,5-Stellung der Chinonsauerstoffatome hätte man erwarten müssen (B. **23**, 3140), dass ein Diazin entstände.

Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$, ist wahrscheinlich *Hexaketohexamethylen* (B. **20**, 322). Es bildet sich bei der Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetraoxybenzol (S. 155) mit Salpetersäure. Weisses mikrokrystallinisches Pulver (B. **18**, 504). Es schmilzt gegen 95^0 und giebt Wasser und CO_2 ab; ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf 90^0. Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 155), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$ oxydirt (s. o.).

Die genetischen Beziehungen des Kohlenoxydkaliums zu dem Phenol, wurden von Nietzki und Benckiser 1885 entdeckt. Vgl. das folgende Schema:



Anhang. Aus dem Trichinoyl und dem Dioxydichinoyl, sowie einigen hexasubstituirten Benzolderivaten, aus denen sich diese Polychinoylverbindungen leicht bilden, dem Hexaoxybenzol, dem Diamidotetraoxybenzol u. a. entstehen leicht pentacarbocyclische Verbindungen, die daher im Anschluss an die Polychinoyle abgehandelt werden sollen (S. 8, 9):

Krokonsäuresäurehydrür $C_5H_4O_5$ bildet sich, wenn man die Rhodizonsäure mit überschüssiger Alkalilauge, oder die Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Sie ist durch ihr **Baryumsalz** $C_5H_2BaO_5 + 2H_2O$ gekennzeichnet. Ihre Entstehung ist wohl auf den Zerfall einer unbeständigen Oxysäure zurückzuführen, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf zwei miteinander verbundene CO Gruppen der Rhodizonsäure entsteht (vgl. Benzilsäureverschiebung I, 46; II, 28):

HOC.CO.CO / ‖ | (?) / HOC.CO.CO → (HOC.CO / ‖ >C< CO₂H / OH / HOC.CO ?) → HOC.CO / ‖ >C< H / OH / HOC.CO (?) → HOC.CO / ‖ >CO (?) / HOC.CO

Rhodizonsäure (B. 23, 3140) — unbest. Oxysäure — Krokonsäurehydrür — Krokonsäure.

Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2 + 3H_2O$, schwefelgelbe Blätter, sie verliert das Krystallwasser bei 100^0 und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie bildet sich durch alkalische Oxydation aus Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetraoxybenzol u. a. m., wobei als Zwischenkörper Krokonsäurehydrür auftritt, das leicht in Krokonsäure selbst übergeht. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Krokonsäure: $C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2$. **Kaliumsalz** $C_5O_5K_2 + 3O_2O$ orangegelbe Nadeln, daher der Name von κρόκος Safran (Gmelin 1825).

Leukonsäure, [*Pentaketocyclopentan*] $C_5O_5 + 4H_2O$, kleine farblose Nadeln. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Leukonsäure wird durch Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor erhalten und wird durch schweflige Säure wieder zu Krokonsäure reducirt, sie steht zur Krokonsäure in demselben Verhältniss wie die Rhodizonsäure zum Trichinoyl. Pentoxim $C_5(:NOH)_5$, Zersetzungspunkt 172°, ist isomer mit Knallsäure, Cyansäure, Cyanursäure und geht durch Reduction in **Pentamidopentol** $C_5H(NH_2)_5$ über (B. **22**, 916).

Homologe Oxychinone wurden aus halogensubstituirten homologen Chinonen mit Alkalilauge und aus Amido- oder Anilidochinonen durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. **Dianilidotoluchinon,** Schmp. 232°, giebt **Anilidooxytoluchinon,** Zersetzungspunkt 250° und **Dioxytoluchinon** $CH_3C_6H(OH)_2O_2$, Schmp. 177° (B. **16**, 1559).

Oxythymochinon $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH):O_2$, Schmp. 166° aus Brom- oder Methylamidothymochinon. **Dioxythymochinon,** Schmp. 213° (B. **14**, 95).

Wahrscheinlich gehört auch die in der Wurzel von *Trixis pipitzahuac* vorkommende **Pipitzahoïnsäure** $C_{15}H_{19}(OH):O_2$, Schmp. 103°, zu den homologen einkernigen Oxychinonen. Sie erinnert in ihrem Verhalten an das Oxythymochinon. **Oxypipitzahoïnsäure** $C_9H_{18}:C_6(OH)_2:O_2$ (?), Schmp. 138° (A. **237**, 90).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone.

Die Chinonsauerstoffatome können durch N(OH), NCl, NH, NC_6H_5 und ähnliche Gruppen vertreten werden.

Chinondioxime. Bei den p-Nitrosophenolen (S. 139) und bei der Erörterung der Fittig'schen Diketonformel für das p-Chinon wurde darauf hingewiesen, dass viele Chemiker in den p-Nitrosophenolen, die man auch aus den p-Chinonen durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält, die Monoxime der p-Chinone sehen. In der That gehen die p-Nitrosophenole durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in die p-Chinondioxime über. Natürlich kann man die beiden Körperklassen auch gemäss der Hyperoxydformel der p-Chinone constituirt auffassen (S. 156).

Die Chinondioxime geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen. Durch Oxydation an der Luft in alkalischer Lösung gehen sie in p-*Dinitrosobenzole* (S. 154), durch Salpetersäure in p-*Dinitrobenzole* (S. 151) über (B. **21**, 428).

p-Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$ farblose oder gelbe Nadeln, zersetzt sich gegen 240°. **Toluchinondioxim** verpufft bei 220° (B. **21**, 679). **p-Xylochinondioxim,** Schmp. gegen 272° (B. **20**, 978). Diisonitrosoresorcin liefert mit Hydroxylamin ein **Dichinoyltetroxim** (B. **23**, 2816, 3139).

Chinonchlorimide sind entweder als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen Sauerstoff durch die Gruppe -NCl vertreten ist, entsprechend den Formeln

$$C_6H_4\langle{=O \atop =NCl}\quad \text{oder}\quad C_6H_4\langle{-O \atop -NCl}\quad \text{und}\quad C_6H_4\langle{=NCl \atop =NCl}\quad \text{oder}\quad C_6H_4\langle{-NCl \atop -NCl}$$

Chinonchlorimid — Chinondichlorimid.

Sie entstehen aus den p-Amidophenol- oder p-Phenylendiaminchlorhydraten durch Oxydation mit wässeriger Chlorkalklösung und gehen durch Reduction wieder in p-Amidophenole oder p-Phenylendiamine über. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (s. u.).

Chinonchlorimid $O[1]C_6H_4[4]NCl$, Schmp. 85°, bildet goldgelbe Krystalle, riecht chinonartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Salmiak (J. pr. Ch. [2] **23**, 435).

Chinondichlorimid $C_6H_4[1,4](NCl)_2$, Nadeln, die bei 124° verpuffen (B. **12**, 47).

Trichlorchinonchlorimid, Schmp. 118° (J. pr. Ch. [2] **24**, 429).

Dibromchinonchlorimid, Schmp. 80° (B. **16**, 2845).

Diamidochinonimid $(NH_2)_2C_6H_2(O)(NH)$ oder **Amidodiimidophenol** $(HO)(NH_2)C_6H_2(NH)_2$, aus Triamidophenol (S. 142) (A. **215**, 351).

p-**Chinonanile.** Diese Verbindungen leiten sich vom Chinon durch Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome durch die Phenylimidogruppe ab.

Chinonphenylimid, *Chinonmonanil* $C_6H_4<^{O}_{NC_6H_5}$ oder $C_6H_4<^{O}_{NC_6H_5}$ Schmp. 97°, feuerrothe Krystalle, entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit HgO in Benzollösung und geht durch Reduction in dasselbe über (B. **21**, R. 434).

Diphenyl-p-azophenylen, *Chinondianil* $C_6H_4<^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$ oder $C_6H_4<^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$, Schmp. 176—180°, wird durch Oxydation von Diphenylamin (S. 65) und Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656) erhalten. Durch Reduction geht das Chinondianil in Diphenyl-p-phenylendiamin über. Beide Anile stehen zu den entsprechenden Diphenylaminabkömmlingen in ähnlicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon:

$$C_6H_4<^{O}_{O} \qquad C_6H_4<^{O}_{NC_6H_5} \qquad C_6H_4<^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$$

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} \qquad C_6H_4<^{OH}_{NHC_6H_5} \qquad C_6H_4<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}.$$

In dem Benzolrest von Chinonanil und Chinondianil lassen sich ebenso leicht zwei Phenylamidogruppen einführen wie in das Chinon selbst, aus dem, wie früher (S. 158) erwähnt wurde, beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin: *Dianilidochinon* neben Hydrochinon entstehen. Ist nämlich bei dieser Reaction Essigsäure (B. **18**, 787) zugegen, so bildet sich **Dianilidochinonanil** $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$, Schmp. 202°, braunrothe Nadeln, das auch beim Erwärmen von Chinonmonanil mit Anilin neben p-Oxydiphenylamin (B. **21**, R. 656) und bei der Oxydation von Anilin mit H_2O_2 in schwach saurer Lösung (B. **25**, 3574) auftritt.

Dianilidochinondianil, *Azophenin* $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$, Schmp. 241°, granatrothe Blättchen, entsteht 1) wenn man Chinondianil mit Anilin erwärmt, neben Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656), 2) beim Zusammenschmelzen von Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. **21**, 683); 3) aus Amidoazobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodiphenylamin durch Einwirkung von Anilin (B. **20**, 2480). Durch Erhitzen wird es in *Fluorindin* umgewandelt (B. **23**, 2791).

Die Chinonanile sind wichtige Zwischenproducte bei der Bildung der *Indulin*farbstoffe (s. d.) (B. **25**, 2731; A. **262**, 247).

Indophenole und **Indoaniline.** Von dem Chinonmonanil oder Chinonphenylimid leiten sich die Indophenole und die Indoaniline in der Weise ab, dass das p-Wasserstoffatom der Anilgruppe durch eine OH oder eine NH_2 Gruppe ersetzt ist. Die Indophenole und Indoaniline sind Farbstoffe. Wie viele Farbstoffe werden sie durch Addition von Wasserstoff entfärbt, es entstehen Leukoverbindungen, p-disubstituirte Diphenylamine.

Indophenole entstehen 1) durch Einwirkung von Phenolen auf Chinonchlorimid; 2) durch Oxydation des Gemenges eines p-Amidophenols mit einem Phenol. Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Charakter. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Chinonphenolimid $C_6H_4\langle^{NC_6H_4OH}_{O}$ entsteht auch aus *Phenolblau* (s. u.) durch Erhitzen mit Natronlauge (B. 18, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden. Durch Reduction geht es in das farblose p-Dioxydiphenylamin über.

Dibromchinonphenolimid $C_6H_2Br_2\langle^{NC_6H_4OH}_{O}$, aus Dibromchinonchlorimid, ist beständiger als das Chinonphenolimid. Dunkelrothe metallglänzende Prismen, die sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe lösen. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

Indoaniline bilden sich 1) durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung; 2) durch Einwirkung von Nitroso- und Nitrodimethylanilin auf Phenol in alkalischer Lösung, namentlich in Gegenwart von Reductionsmitteln (1879 Witt); 3) durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Phenol, oder eines p-Amidophenols mit einem primären Monamin in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron (1877 Nietzki).

Die Indoaniline sind schwache Basen. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren, mit denen sie zunächst farblose Salze bilden, werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction: Aufnahme von 2H Atomen, werden sie in ihre Leukoverbindungen: Amidooxydiphenylamine (S. 162) übergeführt, welche in Alkalien löslich sind und leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können, in alkalischer Lösung schon durch Luft. Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkalilöslichen Leukokörper übergeführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation, an der Luft oder mit Kaliumbichromat, wird dann der Farbstoff entwickelt.

Chinonanilinimid $C_6H_4\langle^{N.C_6H_4NH_2}_{O}$, ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird.

Chinondimethylanilinimid, *Phenolblau* $C_6H_4\langle^{N.C_6H_4N(CH_3)_2}_{O}$, aus as-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimid verwandelt.

Indamine. Von den Indoanilinen leiten sich die Indamine ab durch Ersatz des Chinonsauerstoffatoms durch die Imido- oder Alkylimidogruppe. Sie sind also Abkömmlinge des nicht bekannten Chinondiimids und stehen in naher Beziehung zu p-Diamidodiphenylamin, das durch Reduction aus dem einfachsten Indamin entsteht und die Leukoverbindung dieses Indamins ist.

Die Indamine entstehen: 1) durch Oxydation in neutraler Lösung und in der Kälte des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Anilin (Nietzki); 2) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline oder m-Diamine (Witt). Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbestän-

digkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenproducte bei der Fabrikation der *Thionin*- und *Safranin*farbstoffe, in welche sie leicht übergeführt werden können, von Bedeutung (B. **16**, 464).

Phenylenblau $C_6H_4{<}^{NC_6H_4NH_2}_{NH}$ oder $N{<}^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4{=}NH}$ wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylchlorid ist das

Dimethylphenylengrün, Bindschedler's *Grün* $N{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl}$, das durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet wird. Seine Salze lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylanilin zersetzt (B. **16**, 865; **17**. 223). Beim Stehen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (S. 163) (B. **18**, 2915).

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4 = N{<}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_7H_5(NH_2).NH}$, entsteht aus gew. m-Toluylendiamin (S. 181) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in den Azinfarbstoff *Toluylenroth* (s. d.) verwandelt.

Der genetische Zusammenhang der Indamine mit den Indoanilinen und dem Indophenol ergiebt sich aus der Möglichkeit das einfachste Indoanilin in das Chinonanilinimid und dieses in das Chinonphenolimid umzuwandeln (Möhlan B. **16**, 2843; **18**, 2915).

Vertreter der Indophenole, Indoaniline und Indamine, welche den Naphtalinrest enthalten sind ebenfalls in grösserer Anzahl bekannt geworden und manche, wie das *Naphtolblau* (s. d.) oder „*Indophenol*", haben technische Verwendung gefunden (B. **18**, 2916).

9. Die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

In den vorhergehenden Abschnitten der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Körperklassen behandelt, welche entstehen, wenn man die Wasserstoffatome des Benzols selbst oder des Benzolrestes der Alkylbenzole durch die Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt: Die *Halogen*substitutionsproducte (S. 41—47), die *stickstoff*haltigen Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 47—118), aromatische *Phosphor-*, *Arsen-*, *Antimon-*, *Wismuth-*, *Bor-* und *Silicium-* und *Zinn*verbindungen (S. 118—119), die Phenyl*metall*verbindungen (S. 119), die *Sulfosäuren* und ihre Verwandten (S. 120—127), die *Phenole* (S. 127 bis 155), die *Chinone* (S. 155—164).

An diese Verbindungen reihen sich die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Alkylgruppen aus den Alkylbenzolen entstehenden Körperklassen. Wie bei den aliphatischen Substanzen werden die sauerstoffhaltigen Umwandlungsproducte als die Hauptverbindungen betrachtet. Auf jede Klasse derselben folgen die zugehörigen Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-haltigen Verbindungen, bei denen sämmtliche, oder ein Theil der in den Hauptverbindungen mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an die genannten Elemente gebunden sind. An die Spitze treten, wie bei den aliphatischen Verbindungen, die Körper, bei denen ein Kohlenstoffatom einer Alkylseitenkette mit Sauerstoff verbunden ist:

1a) *Die einwerthigen aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.*

Natürlich zeigen die Verbindungen, soweit es die reactionsfähigen aliphatischen Reste angeht, grosse Aehnlichkeit mit den einwerthigen aliphatischen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten (I, 110), woran die Benennung und Auffassung als *Phenyl*substitutionsproducte aliphatischer Substanzen erinnert (S. 15).

Jeder dieser Alkylbenzol-Abkömmlinge bildet einen Ausgangskörper, von dem sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Phenylrestes in ähnlicher Weise wie vom Benzol selbst zahlreiche Abkömmlinge ableiten. Im Allgemeinen werden die Benzolrestsubstitutionsproducte der *Phenylfettkörper*, sofern sie erwähnenswerth sind, im Anschluss an die betreffenden Hauptverbindungen angeführt. Nur die im Benzolrest hydroxylirten Abkömmlinge der einwerthigen aromatischen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die gleichzeitig den Charakter der Phenole zeigen, werden als

1b) *Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte* für sich zusammengestellt.

Hierauf folgen: 2) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.* Den Schluss dieses Abschnittes bilden: 3) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.*

1a. Einwerthige aromatische Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwerthige aromatische Alkohole.

Durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Alkylrest eines Alkylbenzols leiten sich die *wahren Alkohole* der Benzolklasse ab:

primäre, *secundäre* und *tertiäre*. Durch Oxydation gehen die primären Alkohole in *Aldehyde* und *Carbonsäuren*, die secundären in *Ketone* über:

↓ Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$	↓ Phenylmethylcarbinol $C_6H_5CH(OH)CH_3$
Benzaldehyd . C_6H_5CHO	Acetophenon . . . $C_6H_5CO.CH_3$
↓ Benzoësäure . C_6H_5COOH.	

Bildungsweisen. Die Aehnlichkeit des Benzylalkohols und seiner Homologen mit dem Aethylalkohol kommt zunächst in den Bildungsweisen beider Körperklassen zum Ausdruck: 1) Durch Verseifung der in einer Seitenkette monohalogensubstituirten Alkylbenzole, der Halogenwasserstoffsäureester der Benzylalkohole, wie Benzylchlorid, mit Wasser allein (A. **196**, 353), mit Wasser und Bleioxyd (A. **143**, 81), oder mit Potaschelösung, sowie durch Ueberführung der Chloride in Acetate und Verseifen der letzteren entstehen Benzylalkohole (I, 289).

2) Aus primären Aminen, den Reductionsproducten aromatischer Säurenitrile durch salpetrige Säure, z. B. Cumo- und Hemimellibenzylalkohol.

3) Aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff.

4) Abweichend von den einwerthigen Paraffinalkoholen entstehen die Benzylalkohole durch Behandlung der Aldehyde mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge (B. **14**, 2394) neben der entsprechenden Carbonsäure (I, 290):

$$2C_6H_5CHO + KOH = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5CO_2K.$$

5) Aus Amiden aromatischer Carbonsäuren, die das Carboxyl am Benzolkern enthalten durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **24**, 173).

6) Durch Reduction ungesättigter Alkohole: Zimmtalkohol $C_6H_5CH{=}CH.CH_2OH$ geht in Hydrozimmtalkohol $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2OH$ über (vgl. Allylalkohol I, 134).

7) Kernsynthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Säurechloride: Phenylacetylchlorid und Zinkmethyl geben Benzyldimethylcarbinol (vgl. I, 115).

Benzylalkohol, *Phenylcarbinol*, [*Phenmethylol*] $C_6H_5CH_2OH$, Sdep. 206°, sp. Gew. 1,062 (0°), ist isomer mit den Kresolen (S. 131). Er findet sich als Benzoë- und Zimmtsäurebenzylester im *Peru-* und *Tolubalsam* und im *Storax* (A. **169**, 289). Er entsteht nach den oben angegebenen Bildungsweisen 1), 2), 3), 4) aus Benzylchlorid, Benzaldehyd und Benzamid, von denen die Reactionen 1) und 3) als Darstellungsmethoden benutzt werden. Der Benzylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch riecht und sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird die OH Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol.

Geschichte. Bereits 1832 hatten Liebig und Wöhler im Ver-

laufe ihrer berühmten Untersuchung über das Radical Benzoyl den Benzylalkohol als Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Benzaldehyd unter Händen (A. **3**, 254, 261). Entdeckt wurde der Benzylalkohol beim Studium dieser Reaction erst 1853 von Cannizzaro.

Homologe Benzylalkohole. Die primären Alkohole wurden meist nach den Methoden 1), 2), 3), 4) dargestellt, der Hydrozimmtalkohol nach Methode 6), die secundären nach Methode 1) oder durch Reduction der Ketone nach Methode 3), der eine bekannte tertiäre Alkohol wurde nach Methode 7) erhalten.

Methylbenzylalkohole:

		Schmp.	Sdep.	
o-Tolylcarbinol . . .	$CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2OH$	34°	223°	(B. **24**, 174).
m-Tolylcarbinol . . .	$CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2OH$	flüss.	217°	(B. **18**, R. 66).
p-Tolylcarbinol . . .	$CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2OH$	59°	217°	(A. **124**, 255).
2,4-Dimethylbenzylalkoh.	$(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2OH$	22°	232°	(B. **21**, 3085).
3,5-Mesitylalkohol . .	$(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2OH$	flüss.	220°	(B. **16**, 1577).
2,4,5-Cumobenzylalkohol . .	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$	168°	—	(B. **24**, 2411).
3,4,5-Hemimellibenzylalkoh.	$(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$	78°	—	(B. **24**, 2411).
Mellithylalkohol . .	$(CH_3)_5C_6.CH_2OH$	160°	—	(B. **22**, 1217).

Von anderen Homologen seien erwähnt: Phenylaethylalkohole: **Benzylcarbinol** $C_6H_5CH_2.CH_2.OH$, Sdep. 212° (B. **9**, 373). **Phenylmethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Sdep. 203° (B. **7**, 141).

Phenylpropylalkohole: **Hydrozimmtalkohol** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 235°, aus seinem Zimmtsäureester, der sich im Storax findet (A. **188**, 202). **Benzylmethylcarbinol** $C_6H_5CH_2CH(OH).CH_3$, Sdep. 215°. **Phenylaethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH).CH_2CH_3$, Sdep. 221°. **Benzyldimethylcarbinol** $C_6H_5CH_2.C(OH)(CH_3)_2$, Schmp. 21°, Sdep. 225°. **p-Cuminalkohol** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2OH$, Sdep. 246°, liefert beim Kochen mit Zinkstaub Cymol.

Abkömmlinge der Benzylalkohole. Halogenwasserstoffsäureester: Benzylchlorid und Benzylbromid entstehen durch Einwirkung von Chlor oder Brom (S. 45) auf siedendes Toluol (Beilstein, A. **148**, 369). Benzylchlorid, -bromid und -jodid bilden sich aus Benzylalkohol und Halogenwasserstoffsäuren, Benzyljodid auch aus Benzylchlorid mit Jodkalium (A. **224**, 126):

Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$,	flüssig,	Sdep. 176°.
Benzylbromid	$C_6H_5CH_2Br$,	„	„ 210°.
Benzyljodid	$C_6H_5.CH_2J$,	Schmp. 24°,	zers.

Benzylchlorid, isomer mit den drei Chlortoluolen (S. 46), ist ein wichtiges Reagens, mit dessen Hülfe zahlreiche Abkömmlinge des Benzylalkohols dargestellt wurden, denn sein Chloratom ist leicht des doppelten Austauschs fähig. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol über, mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd und Benzoësäure:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH_2OH \\ \longrightarrow C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOH. \end{cases}$$

Aether aus Benzylchlorid mit Natriumalkoholaten: **Benzylmethyläther**, Sdep. 168°. **Aethyläther**, Sdep. 185°. **Benzyläther** $(C_6H_5CH_2)_2O$, Sdep. 296°, aus Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid (A. **241**, 374). **Methylen-**

dibenzyläther $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$ (A. **240**, 200). **Benzylarabinosid** $C_5H_9O_5CH_2C_6H_5$, Schmp. 172° (B. **27**, 2482). **Benzylphenyläther**, Schmp. 39°, Sdep. 287°.

Homologe Benzylchloride. **α-Chloraethylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_3$, Sdep. 194°. (ω-) **β-Chloraethylbenzol** $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, Sdep. 93° (17 mm). o-, m-, p-**Methylbenzylchlorid** $CH_3C_6H_4CH_2Cl$ sieden bei 198°, 195° und 192°. **α-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_2.CH_3$ und **β-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CH_2CH ClCH_3$ sieden bei etwa 203—207° unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von α-Phenylpropylen $C_6H_5.CH{:}CH.CH_3$ und Allylbenzol $C_6H_5CH_2.CH{=}CH_2$.

Benzylphosphate: **Mono-** Schmp. 78°, **Di-** flüssig, **Tri-** Schmp. 64° (A. **262**, 211).

Carbonsäureester. **Benzylacetat** $C_6H_5CH_2.O.CO.CH_3$, Sdep. 106°. **Dibenzyloxalat** $(C_6H_5.CH_2O..CO)_2$, Schmp. 80°.

Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzylalkohols entstehen auf ähnliche Weise wie die Schwefelverbindungen der Fettalkohole (I, 147).

Benzylsulfhydrat, *Benzylmercaptan* $C_6H_5CH_2SH$, Sdep. 194°, sp. Gew. 1,058 (20°), lauchartig riechende Flüssigkeit (A. **140**, 86).

Benzylsulfid $(C_6H_5CH_2)_2S$, Schmp. 49°, giebt bei der trockenen Destillation *Stilben* (s. d.), *Stilbensulfid*, *Dibenzyl* (s. d.), *Thionessal* oder *Tetraphenylthiophen* (s. d.) und Toluol (A. **178**, 371).

Benzyldisulfid $(C_6H_5CH_2)_2S_2$, Schmp. 71° (B. **20**, 15), aus Benzylsulfhydrat schon durch Oxydation an der Luft (A, **136**, 86).

Benzyldimethylsulfinjodid $C_6H_5CH_2S(CH_3)_2J$, orangeroth (B. **7**, 1274).

Benzylsulfoxyd $(C_6H_5CH_2)_2SO$, Schmp. 133°, aus Benzylsulfid durch Salpetersäure (B. **13**, 1284).

Benzylsulfon $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, Schmp. 150°, aus Benzylsulfoxyd mit MnO_4K in Eisessig (B. **13**, 1284).

Benzylsulfosäure $C_6H_5CH_2SO_3H$, zerfliessliche Krystallmasse, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Ihr Kaliumsalz wird durch Kochen von Kaliumsulfit mit Benzylchlorid erhalten. Chlorid, Schmp. 92° (B. **13**, 1287).

Benzylunterschweflige Säure $C_6H_5CH_2SSO_3H$, Schmp. 74° (B. **23**, R. 284).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzylalkohole. Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$, Sdep. 225—227° (B. **19**, 1145; **24**, 3867; **27**, 2738; **28**, 202 Anm.), aus Benzalphtalid.

Benzylamine. 1) Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen *Mono-*, *Di-* und *Tribenzylamin* (B. **23**, 2971):

Benzylamin	$C_6H_5CH_2NH_2$,	Sdep. 187°.
Dibenzylamin	$(C_6H_5CH_2)_2NH$,	„ 300°.
Tribenzylamin	$(C_6H_5CH_2)_3N$,	Schmp. 91°.

Auch die meisten anderen Bildungsweisen des Benzylamins sind Reactionen, die bereits bei den primären Alkylaminen abgehandelt wurden. **Benzylamin** wird erhalten: 2) durch Reduction von Benzaldoxim und Benzylidenphenylhydrazon (B. **19**, 1928, 3232); 3) und 4) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat oder Formamid (B. **19**, 2128; **20**, 104) neben Di- und Tribenzylamin; durch Reduction 5) von Benzonitril (B. **20**, 1709) und 6) von Benzothiamid (B. **21**, 51); durch Verseifen 7) von Benzylisocyanat oder Benzyl-

carbonimid $C_6H_5CH_2NCO$ (B. **5**, 692), und 8) von Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ (B. **12**, 1297); 9) durch Destillation aus Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$ (B. **14**, 1969) und 10) aus α-Toluylsäureamid durch Brom und Alkalilauge.

Benzylamin ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die CO_2 aus der Luft anzieht, eine weit stärkere Base, als die mit ihm isomeren Toluidine.

Homologe Benzylamine sind isomer mit entsprechenden Alphylaminen (S. 160), sie werden meist durch Reduction von Nitrilen mit Alkohol und Natrium erhalten, einige durch Reduction von Oximen oder Nitroverbindungen oder nach anderen bei dem Benzylamin erwähnten Methoden.

		Sdep.	
β-Phenylaethylamin . . .	$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$	197^0	(B. **26**, 1904).
α-Phenylaethylamin . . .	$C_6H_5CH(NH_2)CH_3$	187^0	(B. **27**, 2306).
o-Tolubenzylamin . . .	$CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201^0	(B. **23**, 1026).
m-Xylylamin	$CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201^0	(B. **23**, 3165).
[1'-Amino-1,4-dimethylphen] .	$CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	195^0	(B. **20**, 1710).
γ-Phenyl-propylamin . . .	$C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2NH_2$	221^0	(B. **27**, 2309).
β-Phenyl-propylamin . .	$CH_3.CH(C_6H_5)CH_2NH_2$	210^0	(B. **26**, 2875).
α-Phenyl-propylamin . . .	$CH_3.CH_2.CH(C_6H_5)NH_2$	205^0.	
β-Phenyl-isopropylamin . .	$C_6H_5CH_2.CH(NH_2)CH_3$	203^0	(B. **20**, 618).
[1'-Amino-1,2,4-trimethylphen]	$(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218^0	(B. **21**, 3083).
ω-Mesitylamin	$(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218^0	(B. **25**, 3013).
Cumylamin	$(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	226^0	(B. **20**, 2414).
		Schmp.	
Cumobenzylamin . . .	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	64^0	(B. **24**, 2409).
Hemimellibenzylamin . .	$(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	123^0	(B. **24**, 2411).

An die reinen Benzylamine schliessen sich Benzylalkyl- und Benzylalphylamine, sowie Benzylalkylammoniumverbindungen.

Benzylanilin $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 32^0, aus Anilin und Benzylchlorid (A. **138**, 225) oder aus Benzilidenanilin $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ mit Alkohol und Natrium (A. **241**, 330). Durch Erhitzen mit Schwefel auf 220^0 geht es in *Thiobenzanilid*, auf 250^0 in *Benzenylamidothiophenol* über (A. **259**, 300). **Dibenzylanilin** $(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$, Schmp. 67^0 (B. **20**, 1611).

Benzylchloramine (B. **26**, R. 188). **Dibenzylnitrosamin** $(C_6H_5CH_2)_2N.NO$, Schmp. 61^0 (B. **19**, 3288).

Von den zahlreichen benzylirten Säureamiden und benzylirten stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten mögen die folgenden erwähnt werden:

Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$, Schmp. 60^0 (B. **19**, 1286).

Dibenzylharnstoffchlorid $(C_6H_3CH_2)_2NCOCl$, Oel (B. **25**, 1819). **Benzylharnstoff** $C_6H_5CH_2NHCONH_2$, Schmp. 147^0. **Sym.** und **as-Dibenzylharnstoff** schmelzen bei 167^0 und 124^0 (B. **9**, 81). **Tri-** und **Tetrabenzylharnstoff** schmelzen bei 119^0 und 85^0 (B. **25**, 1826). **Benzylthioharnstoff**, Schmp. 164^0 (B. **24**, 2727; **25**, 817).

Dibenzylguanidin $(C_6H_5CH_2NH)_2C{:}NH$, Schmp. 100^9 (B. **5**, 695).

Benzylisocyanat, *Benzylcarbonimid* $C_6H_6CH_2N{:}CO$, durchdringend riechende Flüssigkeit. **Benzylcyanurat**, Schmp. 157^0 (B. **5**, 692). **Benzylsenföl** $C_6H_5CH_2N{:}CS$, Sdep. 243^0 (B. **1**, 201).

Dibenzylhydrazin $C_6H_5CH_2NH.NH.CH_2C_6H_5$, Schmp. 140^0, s. Benzalazin S. 174.

Benzylhydroxylamine. Durch Spaltung mit Salzsäure erhält man aus Benzylbenzaldoxim das flüssige α-Benzylhydroxylamin $C_6H_5CH_2O$ NH_2, Sdep. 123^0 (50 mm), das mit Benzylchlorid behandelt in

$\alpha\beta$-**Dibenzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2.O.NHCH_2C_6H_5$, flüssig, und

Tribenzylhydroxylamin $C_6H_5CH_2.O.N(CH_2C_6H_5)_2$, flüssig,

übergeht. Aus dem $\alpha\beta$-Dibenzylhydroxylamin bildet sich mit Salzsäure das β-**Benzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2NHOH$, Schmp. 57^0, das durch Benzylchlorid in β-**Dibenzylhydroxylamin** $(C_6H_5CH_2)_2N.OH$, Schmp. 123^0, umgewandelt wird (A. **275**, 133); vgl. auch Benzaldoxime S. 175.

Substituirte Benzylalkohole sind aus substituirten Benzylchloriden durch Kochen mit Potaschelösung (B. **25**, 3290) oder mittelst der Essigester erhalten worden; manche, wie der m-Nitrobenzylalkohol, auch aus den entsprechenden Aldehyden mit alkoholischem Kali.

o-, m-, p-**Brombenzylalkohol**: o- Schmp. 80^0; m- flüssig; p- Schmp. 72^0.
o-, m-, p-**Brombenzylbromid**: Schmp. 30^0, 41^0, 61^0.
o-, m-, p-**Nitrobenzylalkohol**: „ 74^0, 27^0, 93^0.
o-, m-, p-**Nitrobenzylchlorid**: „ 47^0, 46^0, 71^0.

Heteroringbildungen von o-Amidobenzylalkoholabkömmlingen. Wie die o-*Diamine* (S. 82), o-*Amidophenole* (S. 141) und o-*Amidothiophenole* (S. 145) zeigen sich viele Abkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols und, insofern sie durch Reduction in o-Amidobenzylalkoholabkömmlinge zunächst übergehen, auch o-Nitrobenzylalkoholabkömmlinge zur Bildung von Heteroringen befähigt. Einige der Abkömmlinge dieser beiden Alkohole, aus denen Heteroringe gewonnen wurden, sind die folgenden:

o-**Nitrobenzylrhodanid** $NO_2C_6H_4CH_2S.CN$, Schmp. 75^0 (B. **25**, 3028), giebt reducirt: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff*; durch SO_4H_2 wird es in o-**Nitrobenzylcarbaminthiolsäureester** $NO_2C_6H_4CH_2SCONH_2$, Schmp. 116^0, umgewandelt, der bei der Reduction in *Benzisothiazol* übergeht (B. **28**, 1027).

o-**Amidobenzylalkohol** $NH_2C_6H_4CH_2OH$, Schmp. 82^0, Sdep. 160^0 (10mm), bildet sich durch Reduction von *Anthranil* (s. d.) und von o-Nitrobenzylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure (B. **25**, 2968; **27**, 3513), mit CS_2 in alkoholischer Lösung gekocht, geht er in *Thiocumazon* über (B. **27**, 1866) mit CS_2 und alkoholischer Kalilauge in *Thiocumothiazon* (B. **27**, 2427). Zu ähnlichen Ringen führen die Harnstoffabkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols (B. **27**, 2413).

o-**Amidobenzylchloridchlorhydrat** $HCl.NH_2C_6H_4CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf o-Amidobenzylalkohol. Dieses Salz liefert mit Kalilauge: *Poly-o-benzylenimid* $(C_7H_7N)_x$ (B. **19**, 1611; **28**, 918, 1651), mit Essigsäureanhydrid: *μ-Methylphenpentoxazol*, mit Thiacetamid: *μ-Methylphenpenthiazol* (B. **27**, 3515); mit Thioharnstoff: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff* (B. **28**, 1039); vgl. o-Nitrobenzylrhodanid.

$C_6H_4\begin{cases}CH_2SCN\\NO_2\end{cases} \xrightarrow{H}$ und $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases} \xrightarrow{+\ \text{Thiocarbamid}}$ $C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\NH-C{:}NH\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\N{=\!=}C-NH_2\end{cases}$ o-Benzylen-ψ-thioharnstoff

$C_6H_4\begin{cases}CH_2S.CONH_2\\NO_2\end{cases} \xrightarrow{H} C_6H_4\begin{cases}CH\\N\end{cases}\!>\!S$ **Benzisothiazol**

$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases} \xrightarrow{CS_2} C_6H_4\begin{cases}CH_2-O\\NH-CS\end{cases}$ **Thiocumazon**

$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases} \xrightarrow{CS_2,\ KOH} C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\NH-CS\end{cases}$ **Thiocumothiazon**

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4\begin{cases}CH_2-O\\N{=\!=}C.CH_3\end{cases}$$ μ-Methylphenpentoxazol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases} \xrightarrow{+\text{ Thiacetamid}} C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\N{=\!=}C.CH_3\end{cases}$$ μ-Methylphenpenthiazol.

o-Nitrobenzylamin $NO_2.C_6H_4CH_2NH_2$ flüssig, entsteht aus o-Nitrobenzylphtalimid (B. **20**, 2227). **o-Nitrobenzylformamid** $NO_2C_6H_4CH_2NHCHO$, Schmp. 89°, giebt reducirt *Dihydrochinazolin* (s. d.) (B. **25**, 3031).

o-Nitrobenzylanilin $NO_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 44° (B. **19**, 1607). **o-Nitrobenzylphenylnitrosamin** $NO_2C_6H_4CH_2N(NO)C_6H_5$, wird durch Zinn und Salzsäure in n-*Phenylindazol* übergeführt (B. **27**, 2899).

o-Amidobenzylamin, *o-Benzylendiamin* $NH_2C_6H_4CH_2NH_2$, strahlig krystallinische Masse aus o-Nitrobenzylamin (B. **20**, 2229). **o-Amidobenzylanilin** $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 86°, liefert mit Phosgen: n-*Phenyltetrahydroketochinazolin*, mit CS_2: n-*Phenyltetrahydrothiochinazolin* (B. **25**, 2853), mit salpetriger Säure: *β-Phenphenyldihydrotriazin* (B. **25**, 448).

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-NHCHO\\NO_2\end{cases} \xrightarrow{H} C_6H_5\begin{cases}CH_2-NH\\NH-CO\end{cases}$$ Dihydrochinazolin

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2N(NO)C_6H_5\\NO_2\end{cases} \xrightarrow[\text{Salzs.}]{Sn} C_6H_4\begin{cases}CH\\N\end{cases}\!\!>NC_6H_5$$ n-Phenylindazol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} \xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\begin{cases}CH_2.N.C_6H_5\\NH-CO\end{cases}$$ n-Phenyltetrahydroketochinazolin

$$\xrightarrow{CS_2} C_6H_4\begin{cases}CH_2.N.C_6H_5\\NH-CS\end{cases}$$ n-Phenyltetrahydrothiochinazolin

$$\xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}CH_2.N.C_6H_5\\N{=\!=}N\end{cases}$$ β-Phenphenyldihydrotriazin.

2. Aromatische Monoaldehyde.

Den primären aromatischen einwerthigen Alkoholen entsprechen als erste Oxydationsproducte die aromatischen Monoaldehyde, die, soweit ihre Umsetzungen auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydogruppe beruhen, sich sehr ähnlich wie die Fettaldehyde verhalten.

Bildungsweisen. 1) Oxydation der primären einwerthigen aromatischen Alkohole (I, 187). 2) Durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Monocarbonsäuren mit ameisensaurem Kalk. 3) Aus den Aldehydchloriden, wie $C_6H_5CHCl_2$, mit Wasser, namentlich bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd, oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. 4) Technisch stellt man den Benzaldehyd durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat dar. 5) Die Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hülfe von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 in Aldehyde umwandeln; es entstehen zunächst pulverige, braune, additionelle Verbindungen: $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl_2)_2$, die sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung von Aldehyd zersetzen (B. **17**, 1462; **21**, R. 714).

Eigenschaften. Der Benzaldehyd und seine Homologen sind meist flüssige, aromatisch riechende Verbindungen, die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren. 1) Sie oxydiren sich leicht zu Carbonsäuren. 2) Abweichend von den Fettaldehyden, werden sie durch Alkalilaugen in die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren übergeführt (S. 166). Es scheint, dass diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist, deren CHO Gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. 3) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt, wobei sie theils unter Vereinigung zweier Aldehydreste in sog. *Hydrobenzoïne* übergehen. 4) Sie vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, bilden 5) mit Hydroxylamin: *Aldoxime*, die merkwürdige Isomerieverhältnisse zeigen; 6) mit Phenylhydrazin: *Phenylhydrazone*. 7) Durch Phosphorpentachlorid wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. 8) Chlor substituirt den Aldehydwasserstoff.

Sie polymerisiren sich nicht wie die Anfangsglieder der Fettaldehyde.

Kernsynthesen. 1) Bei der Reduction der aromatischen Aldehyde findet neben der Alkoholbildung ein der *Pinakon*bildung (I, 209) ähnlicher Vorgang, die *Hydrobenzoïn*bildung statt:

$$2C_6H_5CHO + 2H = C_6H_5CH(OH)\text{-}CH(OH).C_6H_5 \quad \text{Hydrobenzoïn},$$

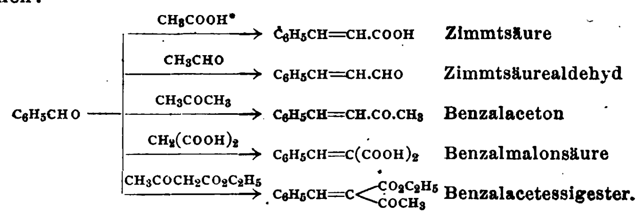
2) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten gegen alkoholische Cyankaliumlösung, durch welche *Benzoïn*bildung (s. d.) hervorgerufen wird unter Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu einem polymeren Körper:

$$2C_6H_5CHO = C_6H_5CH(OH).CO.C_6H_5 \quad \text{Benzoïn}.$$

3) Die aromatischen Aldehyde vereinigen sich unter Austritt von Wasser mit den verschiedenartigsten Körpern: Aldehyden, Ketonen, Mono-, Dicarbonsäuren u. a. m.

Diese sog. *Condensationsreactionen* verlaufen ähnlich wie die *Aldol*condensation, nur findet meist eine Abspaltung von Wasser statt, wie bei dem Uebergang von Aldol in *Crotonaldehyd*. Als Condensationsmittel dienen HCl-Gas, Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, verdünnte Natronlauge, Barytwasser, Kaliumacetatlösung, Cyankalium.

Benzaldehyd kann so ohne Schwierigkeit folgende Umwandlungen erleiden:



Auch mit Anilinen und Phenolen condensiren sich die Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten.

Die Bedingungen, unter denen die Entstehung dieser Körper erfolgt, werden bei der späteren Beschreibung derselben besprochen.

4) Mit Blausäure liefern die aromatischen Aldehyde die Nitrile von Oxysäuren.

Benzaldehyd, *Bittermandelöl, Benzoylwasserstoff* C_6H_5CHO, Sdep. 179°, sp. Gew. 1,050 (15°), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die charakteristisch angenehm nach „Bittermandelöl" riecht, in dem sie enthalten ist. Er löst sich in 30 Theilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Der Benzaldehyd findet sich in den bitteren Mandeln nicht in freiem Zustande, sondern er entsteht, wie Wöhler und Liebig 1832 bewiesen, aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid: *Amygdalin* (s. d.), das leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder in Berührung mit dem ebenfalls in den bitteren Mandeln enthaltenen ungeformten Ferment *Emulsin* in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerlegt wird:

Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6 + CNH$.

Früher wurde der Benzaldehyd ausschliesslich aus Amygdalin bereitet, jetzt wird nur noch das officinelle Bittermandelölwasser, *aqua amygdalarum amararum*, in dem Blausäure der wirksame Bestandtheil ist, aus Amygdalin gewonnen. Schon bei den allgemeinen Bildungsweisen wurden die Reactionen, bei denen Benzaldehyd auftritt, zusammengestellt: es entsteht 1) aus Benzylalkohol, 2) aus benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, 3) aus Benzalchlorid, 4) aus Benzylchlorid, aus dem er durch Oxydation mit Bleinitrat technisch bereitet wird, 5) aus Toluol und Chromoxychlorid CrO_2Cl_2.

Auch bei der Besprechung der Umwandlungen der Aldehyde wurde der Benzaldehyd meist als Beispiel gewählt. Er geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über, mit Essigsäureanhydrid und Sand vermischt giebt er neben Benzoësäure: *Benzoylsuperoxyd* $(C_6H_5COO)_2$ (s. d.) (B. **27**, 1959). Benzaldehyd liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Benzylalkohol und Hydrobenzoïn, mit PCl_5: Benzalchlorid, zeigt Oxim- und Phenylhydrazonbildung u. s. w.

Homologe Benzaldehyde. o-, m-, p-**Toluylaldehyd** sieden bei 200°, 199° und 204°. Die o- und die m-Verbindung riechen wie Benzaldehyd, die p-Verbindung pfefferartig.

α-**Toluylaldehyd**, *Phenylacetaldehyd* $C_6H_5CH_2CHO$, Sdep. 206°, isomer mit den drei Toluylaldehyden, entsteht aus phenylessigsaurem und ameisensaurem Kalk; aus Aethylbenzol mit Chromoxychlorid, *α*-Bromstyrol mit Wasser und aus Phenylmilchsäure oder Phenylglycidsäure mit verdünnter Schwefelsäure, aus Phenyl-*α*-chlormilchsäure $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$ mit Alkalien (B. **16**, 1286; A. **219**, 179). **Phenylpropylaldehyd**, *Hydrozimmtaldehyd* $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, Sdep. 208°.

Cuminol, p-*Isopropylbenzaldehyd* $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CHO$, Sdep. 235°, sp. Gew. 0,973 (13°), findet sich zugleich mit Cymol (S. 40) im *Römischkümmelöl* von *Cuminum cyminum* und im Cicutaöl von *Cicuta virosa*, dem Wasserschierling (B. **26**, R. 684). Das Cuminol riecht nach Kümmel. Es geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure, mit Chromsäure in Terephtalsäure (S. 19) über. Mit alkoholischem Kali entstehen *Cuminsäure* (s. d.) und *Cuminalkohol* (S. 167), bei der Destillation über Zinkstaub: *Cymol* (S. 40).

Abkömmlinge des Benzaldehydes.

Halogenverbindungen. Die dem Benzaldehyd entsprechenden Halogenverbindungen entstehen aus ihm durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5.

Benzalchlorid, *Benzylidenchlorid*, *Chlorobenzol*, *Bittermandelölchlorid* $C_6H_5CHCl_2$, Sdep. 213°, sp. Gew. 1,295 (16°), entsteht auch aus siedendem Toluol mit Chlor, aus Toluol (A. **139**, 318; **146**, 322) und PCl_5 bei 170—200° und aus Benzaldehyd mit $COCl_2$ (Z. f. Ch, [2] **7**, 79). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140—160°, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 60—70° geht es in Benzaldehyd über. **Benzalbromid**, Sdep. 130—140° bei 20 mm.

Aether und Ester des Benzaldehyds. **Benzaldimethyl- und -diaethyläther**, Sdep. 208° nnd 222°, **Benzaldiacetylester**, Schmp. 44°, Sdep. 220° (A. **102**, 368; **146**, 323), entstehen aus Benzalchlorid mit Natriummethylat, Natriumaethylat und Silberacetat.

Geschwefelte Benzaldehydabkömmlinge: vgl. Thioacetaldehyde (I, 200): *α*-, *β*-**Trithiobenzaldehyd**, Schmp. 167° und Schmp. 225°. Polymerer **Thiobenzaldehyd**, Schmp. 83° (B. **24**, 1428). Sie liefern mit Kupferpulver erhitzt *Stilben* $C_6H_5CH{=}CH.C_6H_5$ (s. d.). **Oxybenzylsulfosaures Kalium** $C_6H_5.CH(OH)SO_3K + {}^1/_2H_2O$ (Bertagnini, A. **85**, 186).

Stickstoffhaltige Benzaldehydabkömmlinge. In seinem Verhalten gegen Ammoniak steht Benzaldehyd dem Formaldehyd (I, 202) näher als dem Acetaldehyd, indem er damit in

Hydrobenzamid, *Tribenzaldiamin* $(C_6H_5CH)_3N_2$, Schmp. 110°, übergeht, das sich beim Erhitzen in *Amarin* oder *Triphenyldihydroglyoxalin* (s. d.) umlagert.

Benzalaethylamin $C_6H_5CH{:}N.C_2H_5$, Sdep. 195°. **Benzalanilin** *Benzylidenanilin* $C_6H_5CH{:}NC_6H_5$, Schmp. 45°. Aus o-Phenylendiaminen und Benzaldehyden entstehen *Aldehydine* (S. 82).

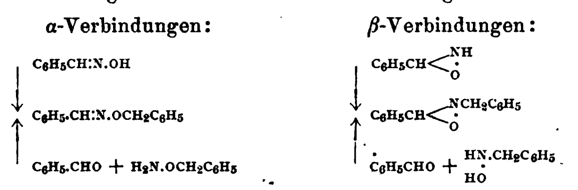
Benzalazin $C_6H_5CH{=}N.N{=}CHC_6H_5$, Schmp. 93° (B. **22**, R. 134) liefert durch Reduction Dibenzylhydrazin (S. 169) und zerfällt beim Erhitzen für sich in Stickstoff und *Stilben* (s. d.).

Benzalphenylhydrazon $C_6H_5CH{=}N.NHC_6H_5$, Schmp. 152° (A. **190**, 134), geht durch Oxydation in **Dibenzaldiphenyltetrazon** (S. 117) über.

Benzhydrazoïn $C_6H_5.CH{<}{}^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$, Schmp. 55°, entsteht aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol (S. 103) bei 120—150° (B. **19**, 2[illegible]).

Benzaldoxime. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd entsteht das *α*-**Benzaldoxim**, *Benzantialdoxim*, Schmp. 35°, Sdep. 117° (14 mm) (B. **26**, 2858), das Schwefelsäure, Salzsäure oder Brom (B. **26**, 625)

in **β-Benzaldoxim**, *Isobenzaldoxim*, *Benzsynaldoxim*, Schmp. 125⁰, umwandelt. Versucht man die β-Verbindung unter stark vermindertem Druck zu destilliren, so geht sie in die α-Verbindung über. Durch Behandlung der Natriumverbindungen der isomeren Oxime mit Benzylchlorid bilden sich das flüssige *Benzyl-α-benzaldoxim* und das bei 82⁰ schmelzende *Benzyl-β-benzaldoxim*. Durch Spaltung mit Salzsäure entsteht aus dem Benzyl-α-benzaldoxim das α-Benzylhydroxylamin (S. 170) und aus dem Benzyl-β-benzaldoxim das β- oder N-Benzylhydroxylamin (S. 170). Beide Benzylhydroxylamine verbinden sich mit Benzaldehyd wieder zu den Benzaldoximen, aus denen sie entstanden. Diesen Beziehungen tragen nach Beckmann die folgenden Structurformeln Rechnung:



Allein α- und β-Benzaldoxim vereinigen sich mit Phenylisocyanat zu Verbindungen, die H. Goldschmidt als zwei verschiedene Carbanilidobenzaldoxime $C_6H_5CH{:}NO.CO.NHC_6H_5$ betrachtet unter der Voraussetzung, dass Phenylisocyanat sich nur mit Oximen mit freiem Hydroxyl in dieser Art zu vereinigen vermöge. H. Goldschmidt schloss daraus, dass den beiden Benzaldoximen dieselbe Structurformel zukäme (B. **23**, 2163). Werner und Hantzsch sehen von dieser Grundlage aus die Ursache der Isomerie von α- und β-Benzaldoxim in der räumlichen Anordnung der Hydroxylgruppe die an dem mit Kohlenstoff doppelt gebundenen Oximstickstoff steht. Sie unterscheiden daher die beiden Oxime als Benzantiund Benzsynaldoxim voneinander (B. **24**, 3481), wobei sie in dem β-Benzaldoxim die Synverbindung sehen, weil es leicht mit Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht:

(α-) Benzantialdoxim $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ HO.N \end{matrix}$ (β-) Benzsynaldoxim $\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ N.OH. \end{matrix}$

Nach V. Meyer beruht die Isomerie der Oxime auf der Configuration des Hydroxylamins (B. **23**, 2407).

Beckmann bewies, dass das β-Benzaldoxim nicht den von H. Goldschmidt erhaltenen, sondern einen isomeren, in jenen leicht übergehenden Körper liefert und dass auch das Benzyl-β-benzaldoxim sich mit Phenylisocyanat vereinigt zu $\begin{matrix} C_6H_5.CH.N{-}{-}CH_2C_6H_5 \\ | \quad >O \\ C_6H_5.N{-}CO \end{matrix}$ (B. **27**, 1[illegible]57).

Aehnliche Isomerieverhältnisse wie die Benzaldoxime zeigen viele andere Aldoxime und Ketoxime, sowie die *Benzildioxime* u. a. m.

Phenylisobenzaldoxim $C_6H_5.CH<\frac{O}{N.C_6H_5}$, Schmp. 109⁰, aus Benzaldehyd und β-Phenylhydroxylamin (B. **27**, 1958).

Benzalamidosulfonsäure $C_6H_5CH{:}N.SO_3H$ gelbliche Masse, aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure NH_2SO_3H, die durch Wasser leicht in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure zerlegt wird (B. **25**, 472).

Substituirte Benzaldehyde verhalten sich gegen Oxydations- und Condensationsmittel wie der Benzaldehyd selbst, besonders bemerkenswerth ist die Bildung heterocyclischer Verbindungen aus o-Nitro- und aus o-Amidobenzaldehyd.

Halogensubstituirte Benzaldehyde entstehen aus halogensubstituirten Benzalchloriden mit Oxalsäure oder Schwefelsäure (A. **272**, 148) oder aus kernhalogensubstituirten Zimmtsäuren durch Oxydation:

o-Chlorbenzaldehyd	Schmp. —4°,	Sdep. 213°;	Oxim Schmp. 75°.	
m-Chlorbenzaldehyd	„ 17°,	„ 213°;	„ „ 70°.	
p-Chlorbenzaldehyd	„ 47°,	„ 213°;	„ „ 106°.	
o-Brombenzaldehyd	„ 21°.	**o-Jodbenzaldehyd**	Schmp. 37°.	
p-Brombenzaldehyd	„ 57°.	**p-Jodbenzaldehyd**	„ 73°.	

Nitrosubstituirte Benzaldehyde $NO_2C_6H_4CHO$. Löst man Benzaldehyd in Salpeter-Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd (B. **14**, 2803). o-Nitrobenzaldehyd wird durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit MnO_4K in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Benzol (B. **17**, 121), oder aus ihrem Ester durch Salpetersäure und Natriumnitrit erhalten. p-Nitrobenzaldehyd bildet sich bei der Oxydation von p-Nitrozimmtsäure (B. **14**, 2577), aus p-Nitrotoluol in Schwefelkohlenstoff mit CrO_2Cl_2 und Wasser (B. **19**, 1061), aus p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat, aus p-Nitrobenzalchlorid mit Schwefelsäure:

	Schmp.	Schmp.	Schmp.
o-Nitrobenzaldehyd	46°;	Oxim 95°,	Hydrazon 153°.
m-Nitrobenzaldehyd	58°;	„ 63° (α), 118° (β),	„ 121°.
p-Nitrobenzaldehyd	107°;	„ 128°,	„ 155°.

Ueber das Verhalten der Nitrobenzaldehyde im Thierorganismus vgl. B. **25**, 2457. Mit Aldehyd und Aceton condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd durch verdünnte Natronlauge zu o-*Nitrophenylmilchsäurealdehyd* und o-*Nitrophenylmilchsäuremethylketon*, die durch Natronlauge in Indigo übergeführt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NO_2\end{cases} \left\{\begin{array}{l} \xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CHO\\ NO_2\end{cases} \\ \xrightarrow{(CH_3)_2CO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\ NO_2\end{cases}\end{array}\right\} \longrightarrow C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\ NH\end{Bmatrix}\!\!>C:C<\!\!\begin{Bmatrix}CO\\ NH\end{Bmatrix}C_6H_4$$

Indigo.

5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd $NO_2C_6H_3ClCHO$, Schmp. 80° Oxim Schmp. 147°, letzteres geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über (B. **26**, 1253). **3-Nitro-4-brombenzaldehyd** $NO_2C_6H_3BrCHO$, Schmp. 103°; Oxim Schmp. 145° (B. **24**, 3775).

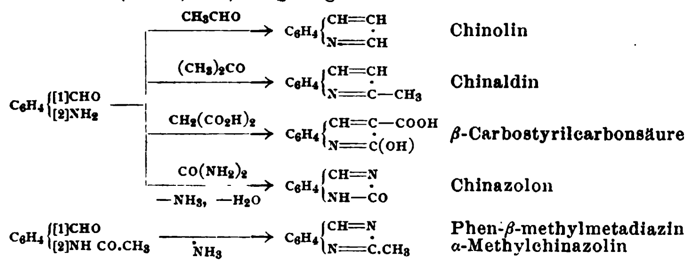
Amidobenzaldehyde $NH_2C_6H_4CHO$. Die o- und p-Verbindung wurden aus ihren Oximen, den Schwefelammonium-Reductionsproducten des o- und p-Nitrobenzaldoxims, mit Eisenchlorid erhalten (B. **15**, 2004; **16**, 1998). o-Amidobenzaldehyd entsteht auch durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd und von *Anthranil* (s. d.) mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **17**, 456), m-Amidobenzaldehyd durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig.

o-Amidobenzaldehyd Schmp. 39°;	Oxim Schmp. 132°;	Acetverb. Schmp. 70°.	
m-Amidobenzaldehyd, gelb, amorph;	„ „ 88°;	„ „ —	
p-Amidobenzaldehyd Schmp. 70°;	„ „ 124°;	„ „ 155°.	

p-Dimethyl- und **p-Diaethylamidobenzaldehyd**, Schmp. 73°, Schmp. 81°, entstehen aus den Condensationsproducten von Chloral und Dialkylanilin,

z. B. dem p-*Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol* $(CH_3)_2NC_6H_4$ $CH(OH).CCl_3$ mit alkoholischem Kali (B. **19**, 365). Der p-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt sich mit Dimethylanilin zu *Hexamethylleukanilin* (s. d.).

Heteroringbildungen des o-Amidobenzaldehyds. Mit Körpern, welche eine CH_2-CO Gruppe enthalten, vereinigt sich der o-Amidobenzaldehyd besonders leicht bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Die zunächst entstehenden aldolartigen Producte spalten sofort Wasser ab unter Bildung von Chinolin oder seinen Abkömmlingen. o-Amidobenzaldehyd giebt mit Acetaldehyd: *Chinolin*; mit Aceton: *Chinaldin*; mit Malonsäure: *β-Carbostyrilcarbonsäure* (B. **25**, 1752). Mit Harnstoff vereinigt sich o-Amidobenzaldehyd zu *Chinazolon* (B. **28**, 1037). Durch alkoholisches Ammoniak werden die Acidyl-o-amidobenzaldehyde in Chinazoline oder Metadiazinen (B. **27**, 280, 443) umgewandelt:



Benzaldehyd-m-sulfosäure $SO_3H.C_6H_4CHO$, weisse, zerfliessliche Krystalle (B. **24**, 791).

3. Aromatische Monoketone.

Die Oxydationsproducte der secundären einkernigen aromatischen Alkohole sind gemischte Ketone, in denen die CO Gruppe mit einem aromatischen und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest vereinigt ist. Ketone, in denen zwei Benzolreste durch die CO Gruppe verbunden sind, wie im Benzophenon oder Diphenylketon, werden später im Anschluss an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie Diphenylmethan, abgehandelt.

Bildungsweisen. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone entstehen meist nach denselben Reactionen, nach denen man die aliphatischen Ketone erhält (vgl. I, 206): 1) Aus secundären Alkoholen, wie Phenylmethylcarbinol, durch Oxydation.

2) Aus Phenylacetylen mit Schwefelsäure: $C_6H_5C{:}CH \rightarrow C_6H_5COCH_3$. Kernsyntetisch: 3) Durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Monocarbonsäure und einer Fettsäure. 4) Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (A. **118**, 20). 5) Aus Benzolen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid unter Verdünnung mit CS_2. 6) Durch Spaltung von β-Ketoncarbonsäuren, z. B. Mono- und Dialkylbenzoylessigsäuren (B. **16**, 2131) mit alkoholischem Kali.

Eigenschaften und Verhalten. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. 1) Durch Reduction gehen sie in secundäre Alkohole über.

2) Durch Oxydation a) mit Chromsäuremischung geben die Ketone C_6H_5COR' durch Abspaltung des Alkyls: Benzoësäure, b) mit Kaliumpermanganat: α-Ketoncarbonsäuren (B. **23**, R. 640; **24**, 3543; **26**, R. 191). 3) Durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium werden aus Phenylmethylketonen eigenthümlicher Weise Säuren und Säureamide gebildet:

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \begin{cases} \dashrightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \\ \longrightarrow C_6H_5CH_2CONH_2. \end{cases}$$

4) Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen aus Acetylbenzolen Benzolsulfosäuren (B. **19**, 2623).

5) Diejenigen Ketone, bei denen die CO Gruppe an dem Benzolring steht, verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 6) Mit Hydroxylamin bilden die Phenylalkylketone, wie es scheint, im Gegensatz zum Benzaldehyd, nur je ein Oxim (vgl. *Benzophenone*); 7) mit Phenylhydrazin geben sie: Phenylhydrazone.

Acetophenon, *Phenylmethylketon*, *Acetylbenzol* $C_6H_5COCH_3$, Schmp. 20°, Sdep. 202°, krystallisirt in grossen Blättern und findet unter dem Namen *Hypnon* als Hypnoticum Verwendung. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Phenylmethylcarbinol, 2) aus Phenylacetylen, 3) aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium, 4) aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl, 5) aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, 6) aus Benzoylacetessigester $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ und Benzoylessigester. Die Reactionen 3) und 5) dienen als Darstellungsmethoden.

Acetophenon wird leicht zu Phenylmethylcarbinol reducirt und mit Chromsäure zu Benzoësäure, mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure oxydirt.

Acetophenon ist wie das Aceton in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt worden, von denen hier einige der einfachsten zu erwähnen sind. Es lässt sich zu *Dypnon* (s. d.) und zu [1,3,5]-*Triphenylbenzol* condensiren, zwei Körper, die zu Acetophenon in demselben Verhältniss stehen, wie Mesityloxyd und Mesitylen zu Aceton. Mit Blausäure vereinigt es sich zu dem Nitril der α-Phenylmilchsäure. Chlor substituirt bei höherer Temperatur die Methylgruppe, PCl_5 den Ketosauerstoff unter Bildung von **Acetophenonchlorid** (A. **217**, 105). Mit Amylnitrit und Natriumaethylat giebt Acetophenon das *Isonitrosoacetophenon*, das bei dem *Phenylglyoxal* (s. d.) abgehandelt wird.

Acetophenonoxim $C_6H_5.C:(N.OH)CH_3$, Schmp. 59°, ist nur in einer Modification bekannt (B. **24**, 3482). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung erfährt es, wie Beckmann entdeckte, eine merkwürdige intramolekulare Atomverschiebung (Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 2580; **23**, 2746), indem es in Acetanilid $C_6H_5.NHCOCH_3$ (S. 68) übergeht. Diese Re-

action zeigen auch andere Ketoxime; sie wurde zur Bestimmung der Lage der doppelten Bindung in höheren Olefinmonocarbonsäuren (I, 281) und zur Spaltung von Ringketonen verwendet.

Acetophenonphenylhydrazon, Schmp. 105°.

Homologe des Acetophenons. Die zahlreichen Homologen des Acetophenons kann man in zwei Gruppen eintheilen: A. Ketone, deren CO Gruppe am Benzolring steht: acidylirte Benzole. B. Ketone, deren CO Gruppe nicht unmittelbar am Benzolring steht: phenylirte Fettketone.

A. **Acidylirte Benzole** sind besonders nach den allgemeinen Bildungsweisen 3), 5) und 6) (S. 177) dargestellt worden. Zunächst werden einige auch als benzoylirte Paraffine und Cycloparaffine, dann einige als homobenzoylirte Paraffine aufzufassende Ketone zusammengestellt:

Propiophenon, *Propionylbenzol*, Sdep. 210°; Oxim Schmp. 53°, Sdep. 165° (38 mm) (B. **26**, 1427).

Butyrophenon, *Benzoylpropan* . . . Sdep. 222°.
Butylphenylketon, *Benzoylbutan* . . „ 237°.
Isobutylphenylketon . . . . „ 230°.
Isoamylphenylketon . . . . „ 240°.
Diaethylacetophenon $C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$ „ 230°.
Hexylphenylketon . . . Schmp. 17° „ 155° (15 mm).
Palmitylbenzol $C_6H_5CO.C_{15}H_{31}$, Schmp. 59°, Sdep. 251° (15 mm).

Benzoyltrimethylen $C_6H_5CO.CH<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$, Sdep. 239°, aus Trimethylenbenzoylessigsäure beim Erhitzen auf 200°. Oxim, Schmp. 88°.

Benzoyltetramethylen $C_6H_5COCH<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>CH_2$, Sdep. 258° (B. **25**, R. 372), aus Tetramethylencarbonsäurechlorid (S. 7).

Kernacidylirte Alkylbenzole, homobenzoylirte Paraffine. Das p-Acetyltoluol entsteht auch aus Cymol mit conc. Salpetersäure (S. 40), Acetyl-3,4-(o-)xylol aus Campher mit conc. Schwefelsäure (B. **26**, R. 415):

p-Acetyltoluol $CH_3CO[4].C_6H_4[1].CH_3$ Sdep. 224°.
1-Acetyl-3,4-(o-)xylol . . . . . . „ 246°.
1-Acetyl-2,4-(m-)xylol . . . . „ 247°.
Acetyl-p-xylol . . . . „ 224°.
Acetyl-mesitylen . . . . „ 235° (B. **24**, 3542).
1-Acetyl-2,3,4,6-durol . . . . . . „ 254° } (B. **20**, 3095).
1-Acetyl-2,4,5,6-durol . Schmp. 63° „ 251° }

B. **Phenylirte Fettketone** wurden nach Methode 3), 4) und 6) (S. 177) bereitet:

Phenylaceton, *Benzylmethylketon* $C_6H_5CH_2CO.CH_3$, Sdep. 215°.
Benzylaethylketon $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$ . . . . . „ 226°.
Benzylaceton $C_6H_5CH_2.CH_2CO.CH_3$ . . . . „ 235°. (B. **14**, 889.)

Substituirte Acetophenone: Halogensubstituirte Acetophenone. Die in der Methylgruppe halogensubstituirten Acetophenone werden im Anschluss an die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt: *Benzoylcarbinol* (s. d.), *Phenylglyoxal* (s. d.) und *Phenylglyoxylsäure* (s. d.). p-Halogenacetophenone, wie $Cl.C_6H_4.COCH_3$,

wurden aus Halogenbenzolen und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten (vgl. Halogenthiophenketone) (B. **24**, 997, 3766):

p-**Chloracetophenon**, *Acetyl*-p-*chlorbenzol*, Schmp. 20⁰, Sdep. 230⁰ (B. **18**, R. 502).
p-**Bromacetophenon**, *Acetyl*-p-*brombenzol*, „ 51⁰.
p-**Jodacetophenon**, *Acetyl*-p-*jodbenzol*, „ 83⁰.

Nitrosubstituirte Acetophenone. Löst man Acetophenon in conc. Salpetersäure, so entsteht in der Kälte vorwiegend m-Nitroacetophenon, bei 30—40⁰ mehr o-Nitroacetophenon (B. **18**, 2238). Die drei isomeren Nitroacetophenone $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ oder Acetylnitrobenzole erhält man aus den drei *Nitrobenzoylacetessigestern* (s. d.) (A. **221**, 323). Das p-Nitroacetophenon bildet sich auch aus p-*Nitrophenylpropiolsäure* (s. d.) durch conc. Schwefelsäure, indem das zunächst entstehende *Nitrophenylacetylen* Wasser anlagert (A. **212**, 160) (s. Bildungsweise 2) S. 177).

o-**Nitroacetophenon**, eigenthümlich riechendes Oel.
m-**Nitroacetophenon**, Schmp. 93⁰, Oxim Schmp. 131⁰ (B. **15**, 3063).
p-**Nitroacetophenon**, „ 80⁰.

Amidosubstituirte Acetophenone. o-, m- und p-Amidobenzophenon $NH_2C_6H_4COCH_3$ entstehen durch Reduction der Nitroacetophenone (A. **221**, 326). Das o-Amidoacetophenon wurde auch aus o-*Amidophenylpropiolsäure* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (B. **15**, 2153) und aus o-*Amidophenylacetylen* mit conc. Schwefelsäure (B. **17**, 964), ferner in geringer Menge neben p-Amidoacetophenon beim Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten (B. **18**, 2688):

o-**Amidoacetophenon**, Sdep. 247⁰, süsslich riechendes Oel.
m-**Amidoacetophenon**, Schmp. 93⁰.
p-**Amidoacetophenon**, „ 106⁰ Oxim, Schmp. 147⁰ (B. **20**, 512).

Eine wässerige Lösung von o-Amidoacetophenonchlorhydrat färbt einen Fichtenspahn intensiv orangeroth.

Heteroringbildungen aromatischer o-Amidoketone. Erwärmt man o-Amidoacetophenon mit Aceton und Natronlauge, so entsteht Dimethylchinolin (B. **19**, 1037). Aus Phenylaceton (S. 179) und Benzylaceton werden beim Nitriren ölige Nitroverbindungen erhalten, die bei der Reduction in β-Methyldihydroketol und in Tetrahydrochinaldin (B. **14**, 889) übergehen, indem die zunächst entstandenen o-Amidoverbindungen (vielleicht die o-Amidoalkohole) intramolekulare Anhydridbildung erleiden:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COCH_3\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ \vdots \\ CO.CH_3\end{matrix} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{cases} \quad \text{Dimethylchinolin}$$

$$C_6H_5CH_2COCH_3 \longrightarrow \left(C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{cases}\right) \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2-CHCH_3\\ NH\diagup\end{cases} \quad \text{Dihydro-}\beta\text{-methylindol}$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3 \longrightarrow \left(C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{cases}\right) \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\ NH-CHCH_3\end{cases} \quad \text{Tetrahydrochinaldin.}$$

Acetophenonsulfosäure $SO_3H.C_6H_4COCH_3$ (B. **19**, 2626).

4. Aromatische Monocarbonsäuren.

Ersetzt man den Wasserstoff im Benzol und seinen Homologen durch die Carboxylgruppe, so erhält man die aromatischen Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe entweder, wie bei den Benzol-

carbonsäuren, unmittelbar mit dem Benzolring verbunden ist oder Wasserstoff in einer Alkylseitenkette vertritt:

$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	$C_6(CO_2H)_6$
Benzoësäure	Phtalsäuren	Benzoltricarbonsäuren	Mellithsäure.
$CH_3C_6H_4CO_2H$	$(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$	$C_6H_5CH_2CO_2H$	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$
Toluylsäuren	Xylylsäuren	Phenylessigsäure	Hydrozimmtsäure
		α-Toluylsäure	β-Phenylpropionsre.

Im Anschluss an die einwerthigen aromatischen Alkohole sind zunächst nur die Monocarbonsäuren abzuhandeln.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Während man die aliphatischen Monocarbonsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren nicht durch Oxydation der Paraffine darstellen kann, erhält man leicht aromatische Carbonsäuren aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen. Die Bedeutung dieser Reaction für die Ermittelung der Constitution der Alkylbenzole wurde schon S. 35 erörtert. Die geeignetsten Oxydationsmittel sind Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium.

a) Oxydation mit Chromsäure. Von aromatischen Verbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten werden durch Chromsäure nur die Para- und Metaisomeren, erstere leichter als die letzteren zu Carbonsäuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig verbrannt werden (S. 23). Bei substituirten Alkylbenzolen wird die Oxydation einer Alkylgruppe mit Chromsäure durch eine in o-Stellung zu der Alkylgruppe stehende negative Gruppe verhindert (B. **15**, 1021). Man führt die Oxydationen entweder mit freier Chromsäure in Eisessig aus, oder mit einem Gemisch von Kaliumdichromat (3 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Volum Wasser verdünnt ist.

b) Oxydation mit Salpetersäure. Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu vermeiden, verdünnt man sie mit 3 Theilen Wasser und kocht damit den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff. Zur Beseitigung der stets entstehenden Nitrosäuren behandelt man die rohen Carbonsäuren mit Zinn und conc. Salzsäure, wodurch die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt werden, die sich in Salzsäure lösen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Alkylseitenketten oxydiren Chromsäure und Salpetersäure gewöhnlich zunächst das höhere Radical, auch erhält man unter Umständen Ketone als Zwischenproduct (vgl. Cymol S. 40).

c) Die Oxydation mit Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei auch die Orthodiderivate der Oxydation unterliegen, ohne dass eine völlige Zerstörung des Benzolkernes stattfindet.

d) Durch Ferridcyankalium wird Methyl zu Carboxyl oxydirt, wenn eine Nitrogruppe sich zur Methylgruppe in Orthostellung befindet, nicht aber wenn sie in Metastellung steht (B. **22**, R. 501).

2) Durch Oxydation der entsprechenden primären aromatischen Alkohole und Aldehyde.

3) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff. Aus Zimmtsäure entsteht Hydrozimmtsäure.

4) Aus phenylirten Oxyfettsäuren und halogensubstituirten aromatischen Säuren und Ketoncarbonsäuren durch Reduction.

1. $C_6H_5.CH_3 \xrightarrow{3O} C_6H_5COOH$
2. $C_6H_5.CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOH$
3. $C_6H_5.CH{=}CH.COOH \xrightarrow{2H} C_6H_5CH_2.CH_2.COOH$
4. $C_6H_5.CH(OH).COOH \xrightarrow{2HJ} C_6H_5CH_2.COOH$
   $C_6H_5.CO.CO_2H \xrightarrow{4HJ} C_6H_5CH_2.COOH$
   $C_6H_5.CHCl.COOH \xrightarrow{2H} C_6H_5CH_2COOH$

Kernsynthetische Reactionen. 5) Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Brombenzole (Kekulé).

6) Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf bromirte Kohlenwasserstoffe (Würtz).

7) Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat.

8) Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei zunächst Säurechloride erhalten werden.

9) Einwirkung a) von Harnstoffchloriden auf Benzole, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen zunächst Säureamide. Man kann bei dieser Reaction die Harnstoffchloride ersetzen b) durch Cyanursäure, c) nascirende Cyansäure und durch Carbanil.

10) Durch Synthese der Säurenitrile a) aus den Salzen der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Cyankalium, b) aus Phenylalkylchloriden mit Cyankalium, c) aus den Bromnitrobenzolen durch Erhitzen mit Cyankalium, d) aus den Diazosalzen mit Cyankalium und Kupfervitriol, e) aus den Isonitrilen durch Erhitzen für sich. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nitrile in die Carbonsäuren umgewandelt.

Kernsynthesen:

5. $C_6H_5Br + CO_2 + 2Na \longrightarrow C_6H_5COONa + NaBr$
6. $C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na \rightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$
7. $C_6H_5SO_3Na + HCOONa \longrightarrow C_6H_5COONa + HSO_3Na$
8. $C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5COCl + HCl$

9a. $C_6H_6 + Cl.CONH_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONH_2 + HCl$
b. $C_6H_6 + CONH \longrightarrow C_6H_5CONH_2$
c. $C_6H_6 + CO.NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CONHC_6H_5$

10a. $C_6H_5SO_3K + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + SO_3K_2$
b. $C_6H_5CH_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + KCl$
c. $C_6H_4BrNO_2 + CNK \longrightarrow C_6H_4(NO_2)CN + KBr$
d. $C_6H_5N{:}NCl + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$
e. $C_6H_5.NC \longrightarrow C_6H_5CN.$

11) Zersetzung der Einwirkungsproducte von Phenylalkylchloriden, wie Benzylchlorid, auf Natriumacetessigester, also z. B. von Benzylacetessigester durch Alkalien.

12) Zersetzung von Phenylsubstitutionsproducten der Malonsäurereihe, wie Benzylmalonsäure, durch Hitze.

13) Einwirkung von Natrium auf die Acetate, Propionate u. s. w. von Phenylcarbinolen: Benzylacetat giebt dabei Phenylpropionsäurebenzylester und Phenylacrylsäure, Benzylpropionat giebt Phenylbuttersäurebenzylester und Phenylcrotonsäure (A. **193**, 321; **204**, 200):

$$4 \begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix} + 2Na = 2 \begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_2CH_2C_6H_5 \end{matrix} + 2 \begin{matrix} CO_2Na \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix} + H_2$$

$$2 \begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_2CH_2C_6H_5 \end{matrix} + 2Na = 2 \begin{matrix} COONa \\ \cdot \\ CH{=}CH.C_6H_5 \end{matrix} + 2C_6H_5CH_3 + H_2.$$

Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. Theils in freiem Zustand, theils in Form von Verbindungen finden sich aromatische Säuren in Harzen und Balsamen, auch im Thierorganismus, s. Benzoësäure. Einige treten bei der Fäulniss der Eiweisskörper auf, s. Hydrozimmtsäure (B. **16**, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxyle in Kohlenwasserstoffe verwandelt (vgl. Methan I, 75).

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylen; so entsteht aus Phtalsäure zunächst Benzoësäure und dann Benzol.

Der Wasserstoff des Benzolrestes kann in den aromatischen Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, NH_2, OH u. a. m. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate durch Veränderung der Carboxylgruppe.

Benzoësäure, *Phenylameisensäure* C_6H_5COOH, Schmp. 120°, Sdep. 250°, findet sich in freiem Zustand in einigen Harzen, namentlich in der Benzoë, dem Harz von *Styrax benzoïn*, im Drachenblut, dem Harz von *Daemonorops Draco*, ferner im Peru- und Tolubalsam, in denen auch ihr Benzylester vorkommt. Als Hippursäure (S. 191) tritt sie im Harn der Herbivoren auf.

Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) und 2) (S. 181) aus Toluol, Benzylalkohol und Benzaldehyd durch Oxydation, sowie aus allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren und deren Abkömmlingen, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine einwerthige Seitenkette ableiten. Auch durch Oxydation von reinem Benzol entsteht Benzoësäure, was vielleicht auf die Oxydation von zunächst gebildetem Diphenyl zurückzuführen ist (A. **221**, 234). Aus Toluol kann man die Benzoësäure auch so gewinnen, dass man das Toluol in Benzylchlorid umwandelt und dieses oxydirt (s. Darstellung), oder dass man Benzotrichlorid mit Wasser, concentrirter Schwefelsäure, oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Ferner wird Benzoësäure nach den kernsynthetischen Reactionen 5) bis 10) aus Benzol, Brombenzol, benzolsulfosaurem Natrium und aus Anilin vermittelst des Diazobenzolchlorides oder des Phenylcarbylamins erhalten (S. 182). Uebrigens lässt sich auf Benzol CO_2 mittelst Aluminiumchlorid unmittelbar übertragen und so Benzoësäure gewinnen.

Geschichte. Die Benzoësäure wurde schon im Anfang des 17ten Jahrhunderts aus Benzoë durch Sublimation bereitet. 1775 lehrte Scheele die Benzoësäure mit Kalkmilch der Benzoë entziehen und aus der Lösung ihres Kalksalzes ausfällen. 1832 ermittelten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Arbeit über das Radical Benzoyl die Elementarzusammensetzung der Säure und lehrten ihren Zusammenhang mit Benzaldehyd, sowie die einfachsten Umwandlungsproducte der Säure kennen. Auf den Altmeister Berzelius machte diese Untersuchung einen so tiefen Eindruck, dass er statt Benzoyl für das neue, aus mehr als zwei Elementen bestehende Radical die Namen Proïn oder Orthrin vorschlug, von πρωΐ, der Beginn des Tages oder ὄρθρος, die Morgendämmerung, weil nunmehr für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. 1834 erhielt Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk das Benzol, was ihn veranlasste, die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat dieses Kohlenwasserstoffs aufzufassen. Seit jener Zeit diente die Benzoësäure besonders nach Aufstellung der Benzoltheorie durch Aug. Kekulé in immer wachsendem Maasse als Ausgangskörper für die Darstellung zahlloser Abkömmlinge; sie ist die am eingehendsten untersuchte Carbonsäure. Erleichtert wird das Studium der Benzoësäureabkömmlinge dadurch, dass die Benzoësäure ihre Krystallisationsfähigkeit auf die Mehrzahl ihrer Abkömmlinge überträgt (I, 267).

Darstellung. Aus Benzoë durch Sublimation, oder durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure. Aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure. Aus Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (B. **10**, 1275). Aus phtalsaurem Kalk durch Erhitzen mit Kalkhydrat auf 350⁰.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in weissen glänzenden Blättchen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 Th. in

640 Th, Wasser von 0⁰). Ihre Dämpfe riechen eigenthümlich und reizen zum Husten. Die durch Sublimation aus Siambenzoë gewonnene Benzoësäure ist officinell.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und CO_2 (s. d.). Durch Reduction kann die Benzoësäure in *Tetra-* und *Hexahydrobenzoësäure* (s. d.) umgewandelt werden.

Salze. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Kaliumsalz $2C_7H_5KO_2 + H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Calciumsalz $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Silbersalz $C_7H_5AgO_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

Homologe der Benzoësäure. Man kann die Homologen der Benzoësäure, ähnlich wie die homologen Benzaldehyde und Acetophenone, in zwei Gruppen eintheilen: in Alkylbenzoësäuren, bei denen die CO_2H Gruppe am Benzolkern steht, wie in der Benzoësäure selbst, und in Phenylfettsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette eines Alkylbenzols befindet. Die erstere Gruppe ist der Benzoësäure natürlich näher verwandt als die zweite Gruppe.

Alkylbenzoësäuren. Toluylsäuren oder Monomethylbenzoësäuren $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ sind isomer mit der *α-Toluylsäure* oder *Phenylessigsäure* (S. 187). Sie entstehen aus den drei Xylolen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, ferner aus Brom- und Jodtoluolen nach den kernsyntetischen Methoden 5) und 6), sowie aus den drei Toluidinen nach Methode 10c). Die o-Toluylsäure wird auch aus Phtalid durch Reduction mit Jodwasserstoff (B. **20**, R. 378), die p-Toluylsäure durch Oxydation von Cymol (S. 40) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen.

o-Toluylsäure,	Schmp.	102⁰.	
m-Toluylsäure,	„	110⁰,	Sdep. 263⁰.
p-Toluylsäure,	„	180⁰,	„ 275⁰.

Aethylbenzoësäuren $C_2H_5.C_6H_4COOH$. Die drei Isomeren sind bekannt. Die o-Säure wurde durch Reduction von o-Acetophenon und von Phtalylessigsäure $C_6H_4\begin{cases}C{=}CHCO_2H \\ \quad >O \\ CO\end{cases}$ mit Jodwasserstoff (B. **10**, 2206) und von Chlorvinylbenzoësäuren mit Natriumamalgam erhalten (B. **27**, 2761).

o-, m-, p-Aethylbenzoësäure: Schmp. 68⁰, 47⁰, 112⁰ (B. **21**, 2830, A. **216**, 218).

Dimethylbenzoësäuren $(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$. Von diesen ist die Mesitylensäure am wichtigsten. Sie entsteht aus Mesitylen, dem symmetrischen oder [1,3,5]Trimethylbenzol (S. 39) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und geht beim Erhitzen mit Kalk in Iso- oder m-Xylol über. Auf diesen Reactionen beruht der Nachweis, dass Isoxylol (S. 38) und seine Oxydationsproducte: die m-Toluylsäure und Isophtalsäure, m-Disubstitutionsproducte des Benzols sind

(S. 20). Bei der weiteren Oxydation giebt die Mesitylensäure: *Uvitinsäure* und *Trimesinsäure*.

		Schmp.	
1,2-Dimethyl-3-benzoësäure,	*α-Hemellithsäure*,	144°	(B. **19**, 2518).
1,2-Dimethyl-4-benzoësäure,	p-*Xylylsäure* . .	163°	(B. **17**, 2374).
1,3-Dimethyl-2-benzoësäure,	. . . .	98°	(B. **11**, 21).
1,3-Dimethyl-4-benzoësäure,	. . . .	126°	(B. **12**, 1968).
1,3-Dimethyl-5-benzoësäure,	**Mesitylensäure** . .	166°	(A. **141**, 144).
1,4-Dimethyl-2-benzoësäure,	*Isoxylylsäure*. .	132°	Sdep. 268°, (A. **244**, 54).

Propylbenzoësäuren $C_8H_7.C_6H_4CO_2H$. Es sind o- und p-n-Propyl- und p-Isopropylbenzoësäure bekannt, von denen die p-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure, das Oxydationsproduct von Cuminol (S. 174) (B. **11**, 1790) bemerkenswerth ist. Die Cuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von Cymol (S. 40) im Thierorganismus. Durch Chromsäure wird die Cuminsäure zu *Terephtalsäure*, durch Kaliumpermanganat zu p-*Oxyisopropylbenzoësäure* und p-*Acetylbenzoësäure* oxydirt.

o,n-Propylbenzoësäure,	Schmp.	58°	(B. **11**, 1014).
p,n-Propylbenzoësäure,	„	138°	(B. **21**, 2231).
o-Isopropylbenzoësäure,	„	51°	(A. **248**, 63).
Cuminsäure, p-Isopropylb.	„	117°	(A. **219**, 279; B. **20**, 860).

Trimethylbenzoësäuren sind fünf bekannt. Die Durylsäure entsteht aus Durol, die α, β und γ-Isodurylsäure aus Isodurol (B. **27**, 3446) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, die β-Isodurylsäure oder Mesithylencarbonsäure auch aus Acetylmesitylen (S. 179) (B. **25**, 503):

1,2,3-Trimethyl-4-benzoësäure,	*Prehnitylsäure*,	Schmp.	167°.
1,2,3-Trimethyl-5-benzoësäure,	*α-Isodurylsäure*,	„	215°.
1,2,4-Trimethyl-5-benzoësäure,	*Durylsäure* . . .	„	150°.
1,2,4-Trimethyl-6-benzoësäure,	*γ-Isodurylsäure* .	„	127°.
1,3,5-Mesitylencarbonsäure,	*β-Isodurylsäure* . .	„	152°.

Tetramethylbenzoësäuren sind ebenfalls mehrere bekannt, von denen die 1,2,3,4-Tetramethyl-5-benzoësäure, Schmp. 165°, das Oxydationsproduct des Pentamethylbenzols, hier angeführt werden möge (B. **20**, 3287).

Pentamethylbenzoësäure $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$, Schmp. 210°, nach Bildungsweise 8) (B. **22**, 1221) Nitril s. S. 193.

Phenylfettsäuren. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure, die β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure und α-Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure. Der Auf- und Abbau der Phenylfettsäuren kann auf ähnliche Weise bewirkt werden, wie der Auf- und Abbau der Fettsäuren (I, 247). Für die Gewinnung der Phenylfettsäuren kommen besonders die allgemeinen Bildungsweisen 2), 3), 4), 10b), 11), 12) und 13) S. 181—183 in Betracht.

Phenylessigsäure, *Alphatoluylsäure* $C_6H_5.CH_2CO_2H$, Schmp. 76°, Sdep. 262°. Die Phenylessigsäure entsteht aus Toluol, wie die Essig-

säure aus Methan, indem das Toluol in Benzylchlorid, dieses in Benzylcyanid umgewandelt (s. Bildungsweise 10b S. 182) und letzteres mit Schwefelsäure erwärmt wird (B. **19**, 1950; **20**, 592):

$$CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3CN \longrightarrow CH_3CO_2H.$$

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5.CH_2CN \longrightarrow C_6H_5CH_2CO_2H.$$

Aus Phenylchloressigsäure $C_6H_5CHCl.CO_2H$ (B. **14**, 240), Phenylglycolsäure oder *Mandelsäure* $C_6H_5CH(OH).CO_2H$ und Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ entsteht durch Reduction Phenylessigsäure.

Sie bildet sich beim Erhitzen von Phenylmalonsäure (s. Bildungsweise 12, S. 183) und tritt bei der Fäulniss von Albuminaten auf (B. **12**, 649). Sie wird auch aus Brombenzol, Chloressigester und Kupfer (B. **2**, 738) und aus Acetophenon beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (B. **21**, 534). Durch Chromsäure wird die Phenylessigsäure zu Benzoësäure oxydirt, durch Chlor in der Hitze geht sie in Phenylchloressigsäure über, in der Kälte substituiren die Halogene aromatischen Wasserstoff.

Tolylessigsäuren, *Alphaxylylsäuren* $CH_3.C_6H_4.CH_2CO_2H$, aus den drei Xylylbromiden. o-, m- und p-Tolylessigsäure schmelzen bei 89°, 61° und 91° (B. **20**, 2051; **24**, 3965).

Hydrozimmtsäure, *β-Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 47°, Sdep. 280°, ist isomer mit der α-Phenylpropionsäure, den drei Alphaxylylsäuren, den drei Aethylbenzoësäuren und den sechs Dimethylbenzoësäuren. Sie entsteht aus Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure durch Reduction (s. Bildungsweise 3, S. 182) mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff (B. **13**, 1680); aus Phenylaethylcyanid (A. **156**, 249); aus Benzylacetessigester (B. **10**, 758), Benzylmalonsäure (A. **204**, 176) und aus Essigsäurebenzylester mit Natrium (A. **193**, 300) (s. Bildungsweisen 11, 12 und 13); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen (B. **12**, 649). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Aliphatische Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, die leicht aus der Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen erhalten werden, sind im Anschluss an die Phenylmilchsäure und die Phenylglycerinsäure abgehandelt.

Hydratropasäure, *α-Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH(CH_3)CO_2H$, Sdep. 265°, ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Sie entsteht aus der Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure $C_6H_5C(=CH_2).CO_2H$ durch Reduction und aus dem Blausäureadditionsproduct des Acetophenons, dem Nitril der Atrolactinsäure durch Jodwasserstoff (A. **250**, 135).

Höhere Homologe dieser Säuren wurden meist nach folgenden Reactionen erhalten: 1) Durch Reduction von homologen Zimmtsäuren (s. d.), die leicht durch die Perkin'sche Reaction aus aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. 2) Durch Reduction von homologen Mandelsäuren, die man aus homologen Phenylglyoxylsäuren gewinnt, den Producten der Oxydation homologer Acetylbenzole mit Kaliumpermanganat. 3) Aus alkylirten Benzylcyaniden, die durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumbenzylcyanid entstehen.

Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren.

Die Abkömmlinge der Benzoësäure und ihrer Homologen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umschliesst die durch Veränderung des Carboxyls entstehenden Verbindungen (vgl. Essigsäure I, 219, 220), die zweite Gruppe die aromatischen Substitutionsproducte mit Ausnahme der Phenolmonocarbonsäuren. Die erste Gruppe zerfällt in A. die Benzoylverbindungen; B. die Benzenylverbindungen und die Orthobenzoësäurederivate. Die Chemie keiner anderen Carbonsäure ist so reich entwickelt wie die der Benzoësäure.

A. Benzoylverbindungen.

1. Ester der einbasischen aromatischen Säuren (I, 249). Die Benzoësäureester der Alkohole und Phenole kann man auf ähnliche Weise darstellen wie die Essigester und wie die letzteren dienen sie häufig zur Bestimmung der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen einer Verbindung. Man erhält sie 1) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Benzoësäurelösung; 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Alkohole, Alkoholate, Phenole und Phenolate; 3) aus den Salzen, meist den Silbersalzen, mit Halogenalkylen. Bei Ausführung der zweiten Reaction setzt man zweckmässig allmählich Natronlauge hinzu, und schüttelt mit Benzoylchlorid die alkalisch wässerige Lösung der Alkohole bis zur bleibenden alkalischen Reaction (Baumann, B. **19**, 3218); so sind auch Benzoyläther der Polyalkohole, der Polyoxyaldehyde, z. B. der Glucosen u. a. m., erhalten worden, die dabei fast ausnahmlos völlig benzoylirt wurden (B. **22**, R. 668).

Benzoësäuremethylester, Sdep. 199°. **Aethylester**, Sdep. 213. **n-Propylester**, Sdep. 229°. **n-Butylester**, Sdep. 247°. **Glycoldibenzoat**, Schmp. 73° (B. **23**, 2498). **Glycerintribenzoat**, Schmp. 76° (B. **24**, 779). **Erythrittetrabenzoat**, Schmp. 187°. **Mannithexabenzoat**, Schmp. 124°. **Glucosepentabenzoat**, Schmp. 179°.

Benzoylglycolsäure $C_6H_5CO.OCH_2CO_2H$, grosse Prismen, aus Hippursäure mit salpetriger Säure. **Benoësäurephenylester**, Schmp. 71°, Sdep. 314° (A. **210**, 255; B. **24**, 3685). **Benzylester**, Schmp. 20°, Sdep. 323° (B. **20**, 647) findet sich im Perubalsam (A. **152**, 130). Benzoylverbindungen homologer Phenole s. S. 131, 147, 149, 151.

Die 2,6- und 2,4,6-substituirten Benzoësäuren, wie Mesitylensäure, 2,6- und 2,4,6-Tribrom-, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure u. a. m. werden bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure nicht verestert. Diese mit Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren liefern glatt die Ester aus den Silbersalzen und Halogenalkylen (B. **28**, 1468).

2. Aromatische Säurehaloïde oder Haloïdanhydride der aromatischen Säuren (I, 253). Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ganz ähnliche wie die der entsprechenden Fettkörper (I, 254).

Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$, Schmp. —1°, Sdep. 198°, isomer mit den gechlorten Benzaldehyden $Cl.C_6H_4.CHO$, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Benzoësäure, Phosphorpentoxyd und Salzsäure (B. **2**, 80), Benzaldehyd und Chlor, Natriumbenzoat und Phosphoroxychlorid, Benzoësäure und Phosphorpenta-

chlorid. Nur für die Gewinnung von Benzolcarbonsäurechloriden anwendbar ist die Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, ferner von wasserfreier Oxalsäure auf Benzotrichlorid (A. **226**, 20).

Die Geschichte des Benzoylchlorids, des zuerst entdeckten Carbonsäurechlorides, wurde schon bei den Fettsäurechloriden (I, 254) besprochen. Leicht zugänglich und von grosser Reactionsfähigkeit, ist das Benzoylchlorid eine der am häufigsten zu Reactionen verwendete Kohlenstoffverbindungen.

o- und m-**Toluylchlorid**, Sdep. 211⁰ und 218⁰. **Phenylessigsäurechlorid** $C_6H_5CH_2COCl$, Sdep. 102⁰ (17 mm) (B. **20**, 1389).

Benzoylbromid C_6H_5COBr, Schmp. gegen 0⁰, Sdep. 218⁰, aus Benzoësäure und Phosphortribromid (B. **14**, 2473). **Benzoyljodid**, blätterig krystallinisch, aus Benzoylchlorid und Jodkalium (A. **3**, 266). **Benzoylfluorid**, Sdep. 145⁰, aus Benzoylchlorid und AgFl.

An die Halogenanhydride der Benzoësäure schliesst sich den Eigenschaften nach das *Benzoylazimid* oder *Stickstoffbenzoyl*, das weiter unten im Anschluss von Benzoylhydrazin abgehandelt wird.

3. Säureanhydride (I, 256). **Benzoësäureanhydrid** $(C_6H_5CO)_2O$, Schmp. 42⁰, Sdep. 360⁰, entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat oder Silberbenzoat; aus Benzoylchlorid und aus Benzotrichlorid beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure; aus Benzoylchlorid mit Bleinitrat (B. **17**, 1282) oder Natriumnitrit (B. **24**, R. 371) und aus Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure (B, **12**, 1495). **Essigbenzoësäureanhydrid** zerfällt beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid (B. **20**, 3189).

o-**Toluylsäureanhydrid**, Schmp. 37⁰. **Phenylessigsäureanhydrid** $(C_6H_5CH_2CO)_2O$, Schmp. 72⁰ (B. **20**, 1391).

4. Säurehyperoxyde (I, 257). **Benzoësäuresuperoxyd** $(C_6H_5CO)_2O_2$, Schmp. 103⁰, verpufft beim Erhitzen. Es entsteht aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxyd, oder aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (B **27**, 1511), aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand beim Stehen an der Luft (B. **27**, 1960).

5. Thiosäuren (I, 257). **Thiobenzoësäure** C_6H_5COSH, Schmp. 24⁰, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. **Benzoylsulfid**, *Thiobenzoësäuresulfanhydrid* $(C_6H_5CO)_2S$, Schmp. 48⁰, aus Benzoylchlorid und thiobenzoësaurem Kalium (Z. f. Ch. (1868) 357). **Benzoyldisulfid** $(C_6H_5CO)_2S_2$, Schmp. 138⁰, bildet sich aus Thiobenzoësäure bei der Oxydation in ätherischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (A. **115**, 27). **Thionbenzoësäure** C_6H_5CSOH (A. **140**, 236). **Dithiobenzoësäure** C_6H_5CSSH, schweres dunkel violettrothes zersetzliches Oel, wird als Salz aus Benzotrichlorid mit alkoholischem Schwefelkalium erhalten (A. **140**, 240).

6. Säureamide (I, 258). Bei den Fettsäureamiden wurden bereits die allgemeinen Bildungsweisen und das Verhalten der Carbonsäureamide besprochen und darauf hingewiesen, dass man für die Carbonsäureamide zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen hat; für Benzamid:

I. $C_6H_5C\langle{}^{NH_2}_{O}$ und II. $C_6H_5C\langle{}^{NH}_{OH}$.

Von der zweiten Formel leiten sich die Imidoäther ab (vgl. Benzamidsilber). Zu den bei den Fettsäureamiden mitgetheilten Bildungsweisen kommt bei den Benzolcarbonsäureamiden die Entstehung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Harnstoffchloride (S. 182).

Benzamid $C_6H_5.CONH_2$, Schmp. 130°, Sdep. 288°, entsteht 1) durch Einwirkung von gasförmigem oder wässerigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid (s. Tribenzamid); 2) aus Benzoësäureester und Ammoniak; 3) durch Erhitzen von Benzoësäure und Rhodanammonium auf 170° (I, 259); 4) aus Benzol, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid (A. **244**, 50). Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Benzamidnatrium $C_6H_5CONHNa$ oder $C_6H_5C(:NH)ONa$, aus Benzamid in Benzollösung mit Natrium (B. **23**, 3038). **Benzamidsilber** $C_6H_5CO.NHAg$ oder $C_6H_5.C(:NH)OAg$, aus einer wässerigen Benzamidlösung, Silbernitrat und der berechneten Menge Natronlauge. Weisses krystallinisches Pulver. Mit Jodaethyl geht es in Benzimidoaethyläther (s. d.) über, ein Verhalten, das die II. Formel für Benzamidsilber befürwortet (B. **23**, 1550).

Dibenzamid $(C_6H_5CO)_2NH$, Schmp. 148°, aus Benzonitril mit Schwefelsäure, oder Benzoylchlorid und Benzonitril mit Aluminiumchlorid. Durch Destillation unter 15 mm Druck spaltet sich das Dibenzamid in Benzonitril und Benzoësäure (B. **23**, 2389). **Dibenzamidnatrium** $(C_6H_5CO)_2NNa$, weisses glänzendes Pulver aus Dibenzamid in Xylol mit Natrium.

Tribenzamid $(C_6H_5CO)_3N$, Schmp. 202°, aus Dibenzamidnatrium mit Benzoylchlorid in Aether und neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumcarbonat (B. **25**, 3120).

Benzoylchlorimid $C_6H_5CONHCl$, Schmp. 113°. **Benzoylbromimid** $C_6H_5CONHBr$, schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

Methyl- und Dimethylbenzamid $C_6H_5CON(CH_3)_2$, schmelzen bei 78° und 41°.

Benzanilid, *Phenylbenzamid* $C_6H_5CO.NHC_6H_5$, Schmp. 160°, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin, von Aluminiumchlorid auf Carbanil und Benzol (S. 82), sowie beim Erwärmen von Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ mit conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, oder salzsäurehaltigem Eisessig auf 100°, oder mit Eisessig allein auf 180° (B. **20**, 2581). Beim Kochen mit Schwefel geht Benzanilid in *Benzenylamidothiophenol* (S. 145) oder *μ-Phenylbenzothiazol* (s. d.) über. o-, m-, p-**Benzoyltoluid** $C_6H_5CONH.C_6H_4CH_3$, schmelzen bei 131°, 125° und 158°.

Diphenylbenzamid $C_6H_5CO.N(C_6H_5)_2$, Schmp. 177°, aus Diphenylamin und Benzoylchlorid, sowie aus Diphenylharnstoffchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 2119).

Benzoylbenzylamin $C_6H_5CO.NH.CH_2C_6H_5$, Schmp. 105° (B. **26**, 2273).

Methylendibenzamid, *Hipparaffin* $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, Schmp. 221°, entsteht aus Hippursäure bei der Oxydation mit PbO_2 und verd. SO_4H_2 oder verd. NO_3H, ferner aus Formaldehyd, Benzonitril und Salzsäure (B. **25**, 311). **Aethylidendibenzamid**, $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$, Schmp. 204° (B. **7**, 159),

Aethylendibenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Schmp. 249°, giebt beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Aethylenbenzenyldiamin (B. **21**, 2334).

Hippursäurealdehyd $C_6H_5CO.NH.CH_2COH$ (B. **27**, 3093), sein Acetal entsteht aus Amidoacetal (I, 310).

Hippursäure, *Benzoylglycocoll* $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$, Schmp. 187°, zersetzt sich bei 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Sie findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, im Kuh- und Pferdeharn (*ἵππος* Pferd, *οὖρον* Harn), in geringer Menge tritt sie auch im Menschenharn auf. Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol scheiden sich eingenommen als Hippursäure aus. Sie entsteht 1) aus Benzamid und Monochloressigsäure, 2) aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (B. **15**, 2740), 3) aus Glycocoll, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**, R. 307), 4) aus Glycocoll und Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen (B. **17**, 1662).

Geschichte. 1829 erkannte Liebig in der Hippursäure eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung und gab ihr, um an ihr Vorkommen zu erinnern, den Namen Hippursäure. 1839 stellte Liebig die Zusammensetzung der Hippursäure fest. 1846 lehrte Dessaignes die Hippursäure durch Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Glycocoll und Benzoësäure spalten (J. pr. Ch. [1] **37**, 244). Strecker wandelte 1848 die Hippursäure mit salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure um (A. **68**, 54) und 1853 stellte Dessaignes die Hippursäure synthetisch dar aus Benzoylchlorid und Glycocollzink (A. **87**, 325).

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch langes Kochen mit Natronlauge, rascher durch Mineralsäuren, wird sie in Glycocoll und Benzoësäure zerlegt.

Andere Umwandlungen der Hippursäure vgl. *Hipparaffin* (S. 190), *Benzoylglycolsäure* (S. 188). Verhalten gegen PCl_5 s. B. **19**, 1170. Mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich Hippursäure zu *Benzoylamidozimmtsäurelactimid* (A. **275**, 3).

Silbersalz $C_9H_8NO_3Ag$. **Aethylester** Schmp. 60° (J. pr. Ch [2] **15**, 247), geht mit PCl_5 (2 Mol.) in *Hippuroflavin* $C_6H_5CON\!<\!\begin{smallmatrix}C\equiv CO\\ CO-C\end{smallmatrix}\!>\!NCOC_6H_5$ (?), citronengelbe Krystalle über (B. **21**, 3321; **26**, 2324); mit Benzaldehyd und Natriumacetat in *Benzoylamidozimmtsäureester* (A. **275**, 12). **Phenylester**, Schmp. 104°, liefert mit $POCl_3$ gekocht den *Anhydrohippursäurephenylester* $C_6H_5CO.N\!<\!\begin{smallmatrix}CH\\ \vdots\\ C.OC_6H_5\end{smallmatrix}$, Schmp. 42° (B. **26**, 2641).

Hippurylhydrazin $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$, Schmp. 162°, aus Hippursäureaethylester und Hydrazin, vgl. *Hippurylphenylbuzylen* (S. 118) und *Hippurazid* (S. 192).

7. **Säurehydrazide** (I, 224, 396; II, 111). **Benzoylhydrazin** C_6H_5CO $NHNH_2$, Schmp. 112°, aus Benzoësäureester und Hydrazin; ist der Ester im Ueberschass, so entsteht sym. **Dibenzoylhydrazin** $(C_6H_5CO.NH)_2$, Schmp. 233° (B. **27**, R. 899) (s. auch Benzoylazimid S. 192). Sym. **Benzoylphenylhydrazin**, Schmp. 168° (B. **19**, 1203). As. **Benzoylphenylhydrazin**, Schmp. 70° (B. **26**, 945, R. 816). **Dibenzoylphenylhydrazin** $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).NHCOC_6H_5$, Schmp. 177°.

8. Acidylazide. Benzoylazid, *Stickstoffbenzoyl* $C_6H_5CON<^N_N$, Schmp. 29°, entsteht aus Benzoylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. **23**, 3023). Es riecht intensiv nach Chlorbenzoyl, ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagirt neutral. Wird durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt, durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in *Stickstoffkali* und Benzoësäure (B. **23**, 3029), mit Alkohol in *Phenylurethan* $C_6H_5NH.COOC_2H_5$ und Stickstoff (B. **27**, 779).

Hippurazid $C_6H_5.CO.NH.CH_2CO.N_3$, Schmp. 98°, aus Hippurylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. **27**, 779), liefert mit verdünnter Schwefelsäure *Azimid* oder *Stickstoffwasserstoffsäure* (Anorg. Ch. 8. Aufl. S. 148) und Hippursäure.

9. Aromatische Monocarbonsäurenitrile.

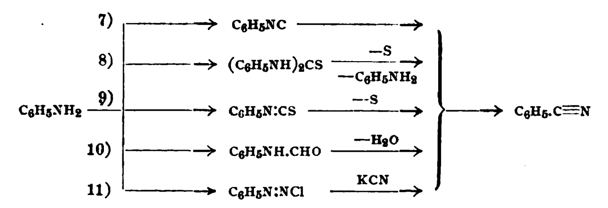
Die aromatischen Monocarbonsäurenitrile sind durch zahlreiche Reactionen genetisch mit den Hauptklassen der aromatischen Verbindungen verknüpft. Sie entstehen, wie die Fettsäurenitrile (I, 261), 1) aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, 2) aus den entsprechenden Säureamiden durch Wasserentziehung mit P_2O_5, PCl_5 und $SOCl_2$ (B. **26**, R. 401); 3) aus primären Phenylalkylaminen mit Brom und Alkalilauge; 4) aus den Aldoximen durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Dazu kommt 5) die Bildung durch Destillation aromatischer Monocarbonsäuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (B. **17**, 1766):

$$2C_6H_5CO_2H + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5CN + 2CO_2 + PbS + H_2S.$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6) Ein unmittelbarer Ersatz der Halogene in den Halogenbenzolen durch die Cyangruppe findet nur ausnahmsweise statt; so beim Leiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 200°. Dagegen setzen sich, eben so leicht wie die Halogenalkyle, die Phenylcarbinolchloride, z. B. $C_6H_5CH_2Cl$, mit Cyankalium zu Phenylfettsäurenitrilen um.

Ferner sind die Nitrile genetisch mit den Anilinen, Sulfosäuren und Phenolen verknüpft. Man bereitet aus Anilin: 7) Phenylcarbylamin und erhitzt, dann lagert sich letzteres um in das isomere Nitril, 8) Diphenylsulfoharnstoff und erhitzt mit Zink, 9) Phenylsenföl und entschwefelt mit Cu, 10) Formanilid und destillirt mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinkstaub (B. **17**, 73), 11) Diazobenzolchlorid und zerlegt mit Cyankalium und Kupfersulfat.



Ueber den theoretischen Werth der Bildungsweise 11) s. S. 20.

12) Aus den Alkalisalzen der Bensolsulfosäuren durch Erhitzen mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. 13) Aus Triphenylphosphaten durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.

14) Alkylbenzylcyanide entstehen aus Natriumbenzylcyanid mit Halogenalkylen $C_6H_5.CHNa.CN + JC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)CN$ (S. 194).

Einige Phenylfettsäurenitrile finden sich in den Kressenarten.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzonitrile sind indifferente, angenehm riechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper. Von ihren zahlreichen Reactionen sei auf ihre Umwandlung durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren, durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Alkohol und Natrium, in primäre Amine hingewiesen. Sie vereinigen sich mit Jodwasserstoff zu *Amidjodiden*, mit Alkoholen und Salzsäure zu *Imidoäthern*, mit Anilinen zu *Amidinen*, und mit Hydroxylamin zu *Amidoximen*.

Benzonitril, *Cyanbenzol* $C_6H_5.CN$, Sdep. 191°, sp. Gew. 1,023 (0°), ist isomer mit Phenylcarbylamin (S. 169). Es wird am besten nach Bildungsweise 5) aus Benzoësäure oder nach 12) aus benzolsulfosaurem Kalium gewonnen. Es bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel. In rauchender Schwefelsäure gelöst oder mit Natrium gekocht polymerisirt sich Benzonitril zu *Kyaphenin* (s. d.) $C_3N_3(C_6H_5)_3$. Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril (S. 53). Andere Umwandlungen s. Benzimidoäther, Thiobenzamid.

Alphylcyanide: o-, m-, p-**Tolunitril**, *Cyantoluole* $CH_3C_6H_4CN$ sieden bei 203°, 213° und 218°. Die p-Verbindung schmilzt bei 29°. p-**Xylylsäurenitril**, Sdep. 231° (B. 18, 1712). 1,3-**Xylyl-4-säurenitril**, Schmp. 24°, Sdep. 222° (B. 21, 3082). **Cumonitril** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$, Sdep. 244°.

Phenylfettsäurenitrile: **Benzylcyanid**, *Phenylacetonitril* $C_6H_5CH_2NH_2$, Sdep. 232°, sp. Gew. 1,014 (18°), isomer mit den drei Tolunitrilen. Es kommt im ätherischen Oel der Kapuzinerkresse *Tropaeolum majus* und der Gartenkresse *Lepidium sativum* vor (B. 7, 1293). Man stellt es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid dar. Durch Verseifen giebt es Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure (S. 186), durch

Reduction β-Phenylaethylamin (S. 169), durch Nitriren hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid.

Aehnlich wie im Acetessigester und im Malonester ist der Wasserstoff der an die negativen Gruppen C_6H_5 und CN gebundenen CH_2 Gruppe leicht ersetzbar. Durch Einwirkung von Natriumaethylat entsteht aus Benzylcyanid die Mononatriumverbindung, die sich mit Halogenalkylen zu Alkylbenzylcyaniden (s. Bildungweise 14, S. 193) umsetzt (B. **21**, **1291**, R. 197; **22**, 1238; **23**, 2070).

Mit Natriumaethylat und salpetriger Säure geht das Benzylcyanid in *Isonitrosobenzylcyanid* (s. Phenylglyoxalsäure), mit Natriumaethylat und Benzaldehyd in α-Phenylzimmtsäurenitril $C_6H_5C(CN){:}CH.C_6H_5$ über (B. **22**, R. 199).

Methylbenzylcyanide, *Tolylacetonitril* $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$, o-Verbindung, Sdep. 244⁰, m-Verbindung, Sdep. 241⁰; p-Verbindung, Schmp. 18⁰, Sdep. 243⁰ (B. **18**, 1281; **21**, 1331).

β-Phenylpropionitril, *Hydrozimmtsäurenitril* $C_6H_5CH_2CH_2CN$, Sdep. 261⁰ (corr.) findet sich im ätherischen Oel der Brunnenkresse *Nasturtium officinale* (B. **7**, 520; B. **26**, 1971).

α-Phenylpropionitril, *Hydratopasäurenitril* $C_6H_5CH(CH_3)CN$, Sdep. 231⁰ (A. **250**, 123, 137).

B. Benzenylverbindungen.

Ausser den Benzonitrilen gehören die Körperklassen 10 bis 26 (S. 200) zu den Benzenylverbindungen.

10. Amidhalogenide. 11. Imidchloride. 12. Phenylhydrazidimidchloride (I, 229, 264).

Benzamidchlorid $C_6H_5CCl_2NH_2$ (?), entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Benzonitrillösung (B. **10**, 1891). **Benzamidbromid,** *Phenyldibromformamid* $C_6H_5CBr_2NH_2$, Schmp. 70⁰ (A. **149**, 307). **Benzamidjodid,** *Phenyldijodformamid* $C_6H_5CJ_2NH_2$, schmilzt bei 140⁰ unter Zersetzung (B. **25**, 2536), es entsteht beim Eingiessen von Benzonitril in conc. wässerige Jodwasserstoffsäure. Ammoniakbasen verwandeln es in Benzoësäure zurück.

Dimethylbenzamidchlorid $C_6H_5.CCl_2N(CH_3)_2$, **Schmp. 36⁰, aus dem Amid** mit Phosgen.

Benzanilidimidchlorid $C_6H_5CCl{:}NC_6H_5$, Schmp. 40⁰, Sdep. 310⁰, entsteht aus Benzanilid mit PCl_5 (Wallach, A. **184**, 79) und aus Benzophenonoxim $(C_6H_2)_2C{=}N.OH$ mit PCl_5, durch intramolekulare Atomverschiebung des Chlorides $(C_6H_5)_2C{=}NCl$. **Durch Wasser oder Alkohol wird es in Salzsäure** und Benzanilid zerlegt. Andere Umwandlungen des **Benzanilidimid**chlorides vgl. Thiobenzanilid w. u.

Durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriumacetessigester oder Natriummalonsäureester entstehen *Anilbenzenyl*verbindungen, β-Ketonsäureabkömmlinge, die durch Erhitzen in Phenylchinolincarbonsäuren (s. d.) übergehen.

Benzphenylhydrazidimidchlorid $C_6H_5CCl{:}N.NHC_6H_5$, Schmp. 131⁰, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf sym. Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.CCl{:}N.N(C_6H_5)POCl_2$ durch Alkohol (B. **27**, 2122).

13. Imidoaether aromatischer Carbonsäuren (I, 265). Die Chlorhydrate von Imidoäthern entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung eines Nitrils (Pinner, B. **16**, **1654**; **B. 21**, **2650**;

23, 2917). Durch Wasser werden die Imidoätherchlorhydrate in Säureester und Salmiak zerlegt. Als cyclische Imidoäther aromatischer Carbonsäuren hat man:

$C_6H_5.C\langle^{O-CH_2}_{N-CH_2}$ — μ-Phenyloxazolin (s. d.)

$C_6H_5.C\langle^{O-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$ — μ-Phenylpentoxazolin (s. d.)

$C_6H_5C\langle^{O[1]}_{N[2]}\rbrace C_6H_4$ — μ-Phenylbenzoxazol (S. 141).

aufzufassen.

Benzimidoaethyläther $C_6H_5.C(NH)OC_2H_5$, dickes Oel, entsteht auch aus Benzamidsilber (S. 190) und Jodaethyl. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 120° in Benzamid und Aethylchlorid. Der freie Imidoäther zersetzt sich beim Erhitzen oder Stehen in Alkohol und Kyaphenin (S. 193). Mit Ammoniak liefert er *Benzamidin* (s. d.), mit Hydroxylamin: *Benzamidoxim* (s. d.), mit Hydrazin: *Benzenylhydrazidin*.

14. Thiamide aromatischer Carbonsäuren. **Thiobenzamid** $C_6H_5.CSNH_2$ oder $C_6H_5C(SH)NH$, Schmp. 116°, entsteht beim Einleiten von H_2S in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Benzonitrillösung (B, **23**, 158) und aus Benzylamin mit Schwefel bei 180° (A. **259**, 304). Durch Zink und Salzsäure wird es in Benzylamin (S. 168), durch Jod in *Dibenzenylazosulfim* (s. d.) $C_6H_5C\langle^{N-S}_{N=}\rangle C.C_6H_5$ (B. **25**, 1588), durch Aethylenbromid in *μ-Phenylthiazolin* (s. u.), mit Trimethylenbromid in μ-Phenylpenthiazolin (s. Imidothioäther), mit Aethylendiamin: *Benzenylaethylendiamin* (s. d.) $C_6H_5.C\langle^{NH-CH_2}_{N-CH_2}$ (B. **25**, 2134) übergeführt.

Thiobenzanilid $C_6H_5.CSNH.C_6H_5$, Schmp. 98°, gelbe Tafeln oder Prismen. Es bildet sich: 1) aus Benzenylphenylamidin mit H_2S bei 100°, 2) mit CS_2 neben Rhodanwasserstoffsäure bei 110° (A. **192**, 29); 3) aus Benzanilidchlorid mit H_2S; 4) aus Benzamid mit P_2S_5; 5) aus Phenylsenföl, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **25**, 3525). Durch Erhitzen und durch Oxydation geht es in Benzenylamidothiophenol (S. 145) über.

15. Imidothioäther aromatischer Carbonsäuren entstehen in Form der Chlorhydrate aus Nitrilen, Mercaptanen und Salzsäure (vgl. Imidoäther). Als cycliche Imidothioäther der Benzoësäure sind folgende Verbindungen aufzufassen:

$C_6H_5C\langle^{S-CH_2}_{N-CH_2}$ — μ-Phenylthiazolin (s. d.)

$C_6H_5C\langle^{S-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$ — μ-Phenylpenthiazolin (s. d.)

$C_6H_5C\langle^{S[1]}_{N[2]}\rbrace C_6H_4$ — μ-Phenylbenzothiazol (s. d.).

Benzimidothioaethyläther $C_6H_5.C(NH)S.C_2H_5$, ölförmig, zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan (A. **197**, 348).

16. Amidine aromatischer Monocarbonsäuren (I, 229, 265) entstehen aus den Nitrilen, Imidoäthern, Imidchloriden und Thioamiden mit Ammoniak und Ammoniakbasen. Den cyclischen Imidoäthern und Imidothioäthern entsprechen die cyclischen Amidine, die man natürlich auch als Abkömmlinge von Diaminen (S. 82) auffassen kann:

$C_6H_5.C\langle^{NH-CH_2}_{N-CH_2}$ — μ-Phenylglyoxalidin (s. d.) **Aethylenbenzamidin**

$C_6H_5.C\langle^{NH-CH_2}_{N-CH_2}\rangle CH_2$ — μ-Phenyltetrahydropyrimidin (s. d.) **Trimethylenbenzamidin.**

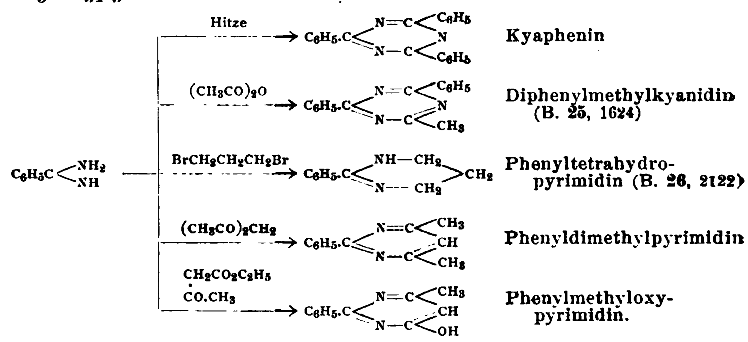
$C_6H_5.C\langle^{NH[1]}_{N-[2]}\rbrace C_6H_4$ — μ-Phenylbenzimidazol (s. d.)

Benzamidin [1]), *Benzenylamidin* $C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$, Schmp. 75—80⁰, entsteht aus seinem Chlorhydrat $C_7H_8N_2.HCl + 2H_2O$, das glasglänzende bei 72⁰ schmelzende Krystalle bildet, die sich wasserfrei bei 169⁰ verflüssigen (A. **265**, 130). Silbersalz $C_6H_5.C(=NAg)NH_2$.

Das Benzamidin ist eine stärkere Basis als Ammoniak. Hydroxylamin führt es unter Austausch der NH Gruppe gegen die N(OH) Gruppe in ein Amidoxim über. Diazobenzol giebt mit Benzamidin: *Benzamidindiazobenzol* (s. w. u.); Benzaldehyd: **Benzalbenzamidin**, Schmp. 175⁰; Phenylisocyanat: **Benzenyldiphenyldiureïd** $C_6H_5.C(:N.CONHC_6H_5).NHCO.NHC_6H_5$, Schmp. 172⁰; Phenylsenföl: **Benzamidinphenylthioharnstoff** $C_6H_5.C(:NH).NH.CS.NHC_5H_5$, Schmp. 125⁰; Chlorkohlensäureäther: **Benzamidinurethan** $C_6H_5.C(:NH).NHCO_2C_2H_5$, Schmp. 58⁰, das beim Erhitzen in *Diphenyloxykyanidin* übergeht; Phosgen: **Dibenzamidinharnstoff** $CO(NH.C(:NH).C_6H_5)_2$, Schmp. 289⁰ und *Diphenyloxykyanidin*.

Merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin, bei der die *Benzenyldioxytetrazotsäure* (s. w. u.) entsteht.

Heteroringbildungen des Benzamidins. Beim Erhitzen für sich geht das Benzamidin in *Kyaphenin* über; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Diphenylmethylkyanidin*, mit Trimethylenbromid in *Trimethylenbenzamidin* oder *μ-Phenyltetrahydropyrimidin;* mit Acetylaceton in *Phenyldimethylpyrimidin*; mit Acetessigester in *Phenylmethyloxypyrimidin*:



Ausser dem Benzamidin sind eine ganze Anzahl anderer aromatischer Amidine bekannt, auch zahlreiche Alkyl-, Phenyl- und Benzylsubstitutionsproducte der einfachen Amidine, wie die *Aldehydine* (S. 85). Wie aus der Beschreibung der Benzamidins hervorgeht, sind die Amidine ungemein reactionsfähige Verbindungen, deren Untersuchung die Chemie der Stickstoffkohlenstoff-Ringsysteme wesentlich förderte. Sehr ähnlich wie das Benzamidin verhält sich das *Furfuramidin* (s. d.).

17. Dioxytetrazotsäuren. Die freie **Benzenyldioxytetrazotsäure** $C_6H_5.C\langle{}^{N=N.OH}_{N-NO}$ (?) ist nicht bekannt, ihr **Benzamidinsalz**, Schmp. 178⁰, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen aus dem benzenyldioxytetrazot-

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate, Pinner 1892, S. 152 u. a. m.

saurem Kalium: **Benzenyloxytetrazotsäure** $C_7H_6N_4O + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 175° unter Verpuffung, und **Benzenyltetrazotsäure** (s. d.) (Lossen A. **263**, 73; **265**, 129).

18. Hydrazidine oder **Amidrazone** aromatischer Monocarbonsäuren. Im Anschluss an das Phenylhydrazin waren einige Vertreter der aliphatischen Phenylhydrazidine zu besprechen. Die einfachen aromatischen Hydrazidine entstehen durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. Am eingehensten untersucht ist das

Benzenylhydrazidin $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH.NH_2\\ \searrow NH\end{smallmatrix}$ oder $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.NH_2\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ (?), eine nicht in reinem Zustand aus den Salzen abgeschiedene Verbindung. Seine Benzoylverbindung $C_6H_5(:NH)NH.NHCO.C_6H_5$ schmilzt bei 188°, spaltet langsam schon bei 120° Wasser ab, um in c-*Diphenyltriazol* überzugehen, während es mit salpetriger Säure *Dibenzenylisazoxim* (s. d.) bildet.

Neben dem Benzenylhydrazidin bilden sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther: **Dibenzenylhydrazidin** $C_6H_5.C(:NH).NH.NH(NH:)C.C_6H_5$ (?) oder $C_6H_5C(NH_2):N_N:(NH_2)C.C_6H_5$ (?), Schmp. 202° und *Diphenyldihydrotetrazin* (s. d.). Mit salpetriger Säure geht das Benzenylhydrazidin in *Phenyltetrazotsäure* (s. d.) über.

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow OC_2H_5\\ \searrow NH\end{smallmatrix}$ —NH_2NH_2→
- → $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH.NH_2\\ \searrow NH\end{smallmatrix}$ Benzenylhydrazidin
- → $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \quad NH_2 \searrow\\ \searrow N\text{———}N \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5$ Dibenzylhydrazidin
- → $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\text{—}NH \searrow\\ \searrow N\text{———}N \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5$ Diphenyldihydrotetrazin

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.NH_2\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ —NOOH→ $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N\text{—}NH\\ \searrow N{=}N\end{smallmatrix}$ c-Phenyltetrazotsäure

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\text{—}NH\\ \searrow NH \quad COC_6H_5\end{smallmatrix}$
- —Hitze→ $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\text{—}N \searrow\\ \searrow N\text{———} \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5$ c-Diphenyltriazol
- —NOOH→ $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N\text{—}N \searrow\\ \searrow \text{—}O\text{—} \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5$ Dibenzenylisazoxim.

Das Diphenyldihydrotetrazin lagert sich mit Säuren leicht in *Isodiphenyldihydrotetrazin* um; an der Luft oxydirt es sich zu *Diphenyltetrazin* (Pinner, B. **27**, 3273; **28**, 465):

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\text{—}N \searrow\\ \searrow N\text{—}NH \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5 \longleftarrow C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\text{—}NH \searrow\\ \searrow N\text{———}N \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5 \xrightarrow{O} C.C_6H_5\begin{smallmatrix}\nearrow N{=}N \searrow\\ \searrow N\text{—}N \nearrow\end{smallmatrix}C.C_6H_5$

Isodiphenyldihydrotetrazin — Diphenyldihydrotetrazin — Diphenyltetrazin.

19. Formazylverbindungen aromatischer Monocarbonsäuren (vgl. S. 117). **Formazylbenzol** $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow N{=}N.C_6H_5\\ \searrow N\text{—}NHC_6H_5\end{smallmatrix}$, Schmp. 173°, bildet rothe Blättchen mit grünlichem Metallglanz. Es entsteht 1) aus Benzaldehydphenylhydrazon (S. 174) mit Diazobenzol (S. 116) in alkalischer Lösung (B. **27**, 1690); 5) aus Benzenylamidoxim (S. 199) und Phenylhydrazin (B. **27**, 160); 3) aus Benzphenylhydrazidimidchlorid (S. 194) mit Phenylhydrazin. Die Heteroringbildungen von Formazylverbindungen wurden früher bereits erwähnt, vgl. S. 117. Formazylbenzol giebt mit Schwefelsäure in Eisessig *Phenphenyltriazin* (s. d.), durch Oxydation: *Triphenyltetrazoliumhydroxyd*:

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N{=}N.C_6H_5\\ \searrow N\text{—}NHC_6H_5\end{smallmatrix}$
- $\xrightarrow{-C_6H_5NH_2}$ $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow N{=}N\text{—}[1]\\ \searrow N\text{———}[2]\end{smallmatrix}C_6H_4$ Phenphenyltriazin
- $\xrightarrow{+O}$ $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow N{=}N(OH)C_6H_5\\ \searrow N\text{—}N.C_6H_5\end{smallmatrix}$ Triphenyltetrazoliumhydroxyd.

20. Hydroxamsäuren, ihre Aether und Ester. Bei dem Benzamid wurden die beiden Structurformeln erwähnt, die für das Benzamid theorethisch möglich sind: die *Benzamid*formel und die *Benzimido*säureformel. Denkt man sich in diesen Formeln ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man die beiden für eine Hydroxamsäure theoretisch möglichen Formeln:

$$C_6H_5.C{<}^{NH_2}_{O} \text{ oder } C_6H_5C{<}^{NH}_{OH};\quad C_6H_5C{<}^{NHOH}_{O} \text{ oder } C_6H_5C{<}^{NOH}_{OH}$$

Benzamid Benzhydroxamsäure.

Für die Carbonsäureamide zieht man die Amidformel vor, von der Imidosäureformel leiten sich die Imidoäther ab. Für die Benzhydroxamsäuren hält man dagegen die Oximidosäureformel für wahrscheinlicher. Den Imidchloriden entsprechen *Hydroximsäurechloride*, den Amidinen entsprechen *Amidoxime*.

Von einer Hydroxamsäure leiten sich zahlreiche Aether und Ester ab durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der $C{<}^{NOH}_{OH}$ Gruppe durch Alkyl- oder Acidylgruppen. Während die freie Benzhydroxamsäure und ihre Homologen nur in je einer Form bekannt geworden sind, treten manche ätherartige Abkömmlinge der Hydroxamsäuren „in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen" auf, „deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Structurverschiedenheit deuten liess" (W. Lossen, A. **281**, 169). Wie die Isomerie der Oxime hat man auch die Isomerieerscheinungen der Benzhydroxamsäureäther auf Stickstoffstereochemie zurückgeführt, also α- und β-Aethylbenzhydroxamsäuren durch folgende Raumformeln voneinander unterschieden (Werner, B. **25**, 32):

$C_6H_5.C_OC_2H_5$ $HO.\ddot{N}$	Aethylsynbenzhydroxamsäure (α-)	$C_6H_5.C_OC_2H_5$ $\ddot{N}.OH$	Aethylantibenzhydroxamsäure (β-)

Die krystallographische Untersuchung ergab, dass manche Klassen amidartiger Derivate des Hydroxylamins beinahe stets in polymorphen Modificationen auftreten.

Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C(:NOH).OH$, Schmp. 124° und **Dibenzhydroxamsäure** oder **Benzhydroxamsäurebenzoylester** $C_6H_5C(:NOCOC_6H_5)OH$, Schmp. 161°, entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt in benzoësaures Kalium, s-*Diphenylharnstoff* und CO_2:

$$2C_6H_5C(:NOCOC_6H_5).OK + H_2O = 2C_6H_5COOK + CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

Da sich der s-Diphenylharnstoff mit Salzsäure in Anilin und CO_2 spalten lässt, so ist man im Stande mit Hilfe dieser, der Verallgemeinerung fähigen Reactionen die Benzoësäure in Anilin umzuwandeln, die CO_2H Gruppe durch die NH_2 Gruppe zu ersetzen (A. **175**, 313). Die Alkyläther der Dibenzhydroxamsäure sind in zwei Modificationen bekannt: α-(syn)-**Methyläther**, Schmp. 53°, β-(anti)-**Methyläther**, Schmp. 55°; α-(syn)-**Aethyläther**, Schmp. 58°, β-(anti)-**Aethyläther**, Schmp. 63° (A. **205**, 281; **281**, 235). Die α-Verbindungen entstehen aus den Silbersalzen durch Jodalkyle, die β-Verbindungen aus den Alkylhydroximsäuren mit Benzoylchlorid und Alkalilauge.

Benzhydroximsäurealkyläther oder **Alkylbenzhydroximsäuren** $C_6H_5C(:NOH)OR'$ entstehen aus Benzimidoäthern und Hydroxylaminchlorhydrat, aus Dibenzhydroxamsäurealkyläthern (A. **252**, 211). Sie treten in zwei Modifi-

cationen auf. α-(syn)-**Methyläther**, Schmp. 64°; β-(anti)-**Methyläther**, Schmp. 101°; α-(syn)-**Aethyläther**, Schmp. 53°; β-(anti)-**Aethyläther**, 68°.

Von den Alkylbenzhydroximsäuren leiten sich wiederum Alkyl- und Acidyläther ab.

Tribenzoylhydroxylamin $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5)O.COC_6H_5$, entsteht in drei Modificationen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrat: α-Modification, Schmp. 100°; β-Modification, Schmp. 141°; γ-Modification, Schmp. 112°. Mit Salzsäure gehen die α- und γ-Modification in die β-Modification über (A. **281**, 274).

21. Benzhydroximsäurehaloïde. Es sind sowohl die freien Chloride, als Aether der Fluoride, Chloride und Bromide bekannt. Die freien Chloride entstehen aus den entsprechenden Benzaldoximen durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung. Die Aether entstehen aus den Amidoximäthern durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren und Alkalinitrit, sowie aus den Hydroxamsäurealkyläther durch PCl_5 (A. **252**, 217).

Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5C(:NOH)Cl$, Schmp. 48°, aus Benzaldoxim, geht mit Ammoniak in Benzenylamidoxim über (B. **27**, 2193, 2846). **Benzenylmethoximchlorid** $C_6H_5.C(:NOCH_3)Cl$, Sdep. 225°. **Benzenylaethoximbromid** $C_6H_5.C(:NOC_2H_5)Br$, Sdep. 239° (B. **24**, 3454).

Benzenylhydroxylaminessigsäure $C_6H_5.C(:NOCH_2CO_2H).OH$, Schmp. 135° bis 138°, entsteht mit Kalilauge aus **Benzenylnitroximessigsäure** $C_6H_5.C(:NO.CH_2CO_2H)ONO$, Schmp. 95°, dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Benzenylamidoximessigsäure (s. u.). **Benzenylfluor-, -chlor-, -bromoximessigsäure** schmelzen alle drei bei 135°; sie entstehen aus Benzenylamidoximessigsäure mit Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumnitrit (B. **26**, 1570).

22. Amidoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (S. 195), Nitrile (S. 193), Imidoäther (S. 195) und Amidine (S. 196). Durch Eisenchlorid werden die Amidoxime in alkoholischer Lösung tiefroth gefärbt.

Benzenylamidoxim, *Benzhydroxamsäureamid* $C_6H_5C(:NOH)NH_2$, Schmp. 79°. Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitrilreaction. Salpetrige Säure führt es in Benzamid über. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(:NOH).NH_2HCl$ und $C_6H_5.C(.NH_2):NOK$, von denen die letzteren mit Alkyljodiden die Aether liefern. Methyläther $C_6H_5(.NH_2):NOCH_3$, Schmp. 57°, Aethyläther Schmp. 67° (A. **281**, 280).

Acetylbenzenylamidoxim $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).NH_2$, Schmp. 16° (B. **18**, 1082). **Benzenyloximidokohlensäureester** $C_6H_4C(.NH_2):NOCO_2C_2H_5$, Schmp. 127°. **Benzenyloximidoglycolsäure** $C_6H_5.C(NH_2):NO.CH_2CO_2H$, Schmp. 123°.

Heteroringbildungen der Amidoxime. 1) Die Amidoxime condensiren sich mit Aldehyden der Fettreihe zu *Hydrazoximen.* Die oben angeführten Säureabkömmlinge der Amidoxime spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser oder Alkohol ab und geben Anhydride, die man theilweise als *Azoxime* bezeichnet hat:

$$C_6H_5.C{\lt}^{NH_2}_{NOH} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3CHO} C_6H_5.C{\lt}^{NH-}_{N-O}{\gt}CHCH_3 \quad \text{Benzenylhydrazoximaethyliden}$$

$$C_6H_5.C{\lt}^{NH_2}_{N.O.CO.CH_3} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C{\lt}^{N=}_{N-O}{\gt}C.CH_3 \quad \text{Aethenylbenzenylazoxim}$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N.O.COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{-C_2H_5OH} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH-\\ \diagdown N-O-\end{matrix}\!\!>CO$$ Carbonylbenzenylazoxim

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N.O.CH_2CO_2H\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH-CO\\ \diagdown N-\!\!-O\end{matrix}\!\!>CH_2$$ Benzenylamidoxim-glycolsäureesoanhydrid.

23. **Aromatische Nitrolsäuren**, wie $C_6H_5.C(:NOH)NO_2$, sind noch nicht bekannt (B. **27**, 2193).

Derivate der Orthobenzoësäure (vgl. I, 230).

24. **Orthobenzoësäureaethylester**, *Aethylorthobenzoat*, *Benzenylaethyläther* $C_6H_5C(OC_2H_5)_3$, Sdep. 220—225°, aus Phenylchloroform und Natriumaethylat (I, 252).

25. Benzotrichlorid, *Phenylchloroform*, *Benzoësäuretrichlorid*, *Benzenyltrichlorid* $C_6H_5.CCl_3$, Schmp. —22,5° (B. **26**, 1053), Sdep. 213°, sp. Gew. 1,38 (14°), ist isomer mit den Chlorbenzalchloriden, Dichlorbenzylchloriden und den Trichlortoluolen. Das Phenylchloroform steht zur Benzoësäure oder Phenylameisensäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Methylchloroform zur Essigsäure oder Methylameisensäure (I, 252). Es entsteht 1) beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet (A. **146**, 330); 2) aus Benzoylchlorid mit Phosphorpentachlorid (A. **139**, 326). Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° geht es in Benzoësäure, durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid über. Es lässt sich leicht mit Anilinen und Phenolen zu Triphenylmethanabkömmlingen condensiren (B. **15**, 232; A. **217**, 223).

26. **Orthobenzoësäurepiperidid** $C_6H_5C(N.C_5H_{10})_3$, Schmp. 80°, aus Benzotrichlorid und Piperidin in der Wärme.

Zu den Derivaten der Orthobenzoësäure gehören auch die Benzamidhalogenide (S. 194).

Substituirte aromatische Monocarbonsäuren.

Von den substituirten aromatischen Monocarbonsäuren werden nur diejenigen im Anschluss an die Monocarbonsäuren abgehandelt, bei denen eine Substitution der am Benzolrest stehenden Wasserstoffatome stattgefunden hat. Auch zeigen einige Orthosubstitutionsproducte die Fähigkeit, unter Abspaltung von Wasser innere Anhydride, heterocyclische Verbindungen zu bilden.

Ueber das Verhalten der 2,6-substituirten Carbonsäuren bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure s. S. 188.

1. Halogenbenzoësäuren entstehen: 1) Durch Substitution der Benzoësäuren oder Nitrile, wobei das erste substituirende Halogenatom vorzugsweise in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt (S. 53). 2) Aus m- und p-halogensubstituirten Toluolen und höheren Homologen durch Oxydation mit Chromsäure, aus den o-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. 3) Aus den Amidosäuren a) mittelst der Diazosulfate oder b) der Diazoamidosäuren; beide Körperklassen geben durch Kochen mit Halogenwasserstoffen: Ha-

logencarbonsäuren. So werden aus den Diazoamidobenzoësäuren die Fluorbenzoësäuren erhalten (B. **15**, 1197).

4) Aus Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid (vgl. Salicylsäure). 5) Kernsynthetisch aus Halogennitrobenzolen mit Cyankalium und Alkohol bei 200—230°. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung am Benzolrest ein (B. **8**, 1418). Das Nitril geht bei der Reactionstemperatur in die Säure über. Aus m-Chlornitrobenzol entsteht o-Chlorbenzoësäure, aus p-Chlornitrobenzol m-Chlorbenzoësäure. 6) Aus den Halogenanilinen durch die Diazoverbindungen u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Schmelzpunkte der monohalogensubstituirten Benzoësäuren ist ersichtlich, dass die Orthoderivate am niedrigsten, die Paraderivate am höchsten schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt mit dem Atomgewicht des substituirenden Halogens. Die Orthoderivate sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von den Meta- und Paraisomeren unschwer zu trennen sind. Mit Kali verschmolzen geben die Halogenbenzoësäuren die entsprechenden Oxybenzoësäuren.

Fluorbenzoësäure:	o-: Schmp. 118°;	m-: Schmp. 124°;	p-: Schmp. 181°.
Chlorbenzoësäure:	o-: „ 137°;	m-: „ 153°;	p-: „ 240°.
Brombenzoësäure:	o-: „ 147°;	m-: „ 155°;	p-: „ 251°.
Jodbenzoësäure:	o-: „ 162°;	m-: „ 187°:	p-: „ 265°,

Zahlreiche Polychlor- und Polybrombenzoësäuren sind bekannt. Man kann die fünf Wasserstoffatome des Phenyls der Benzoësäure durch Chlor oder Brom ersetzen.

2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren (S. 44). Durch Chloriren der drei Jodbenzoësäuren in Chloroform entstehen die drei Jodidchloridbenzoësäuren, die durch Behandeln mit Natronlauge die Jodosobenzoësäuren liefern, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen (B. **27**, 2326). **o-Jodosobenzoësäure** $C_6H_4(JO)CO_2H$, altlasglänzende Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 244°; sie entsteht auch aus o-Jodbenzoësäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (B. **28**, 83) und neben der bei 230° heftig explodirenden **o-Jodobenzoësäure** $C_6H_4(JO_2)CO_2H$ durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure mit Kaliumpermanganat. Für die o-Jodosobenzoësäure hat man auch die Formel $C_6H_4\begin{cases}[1]J(OH)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$ in Betracht gezogen, da sie wie die Laevulinsäure (I, 374) mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein Acetylderivat giebt: **Acetjodosobenzoësäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]J(OCOCH_3)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$, Schmp. 166° (B. **26**, 1364).

3. Nitromonocarbonsäuren. Man hat nicht mehr als drei Nitrogruppen in den Benzolrest einer aromatischen Carbonsäure einführen können.

Nitrobenzoësäuren. 1) Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge o-Nitrobenzoësäure (20 pct.) und p-Nitrobenzoësäure (1,8 pct.) (A. **193**, 202).

2) Durch Oxydation der drei Nitrotoluole, des o-Nitrotoluols mit

Kaliumpermanganat (B. **12**, 443), des m- und p-Nitrotoluols durch Oxydation mit Chromsäuremischung (A. **155**, 25). o- und p-Nitrobenzoësäure entstehen auch durch Oxydation von o- und p-Nitrobenzylchlorid mit MnO_4K (B. **17**, 385) und von o- und p-Nitrozimmtsäure. 3) Aus den drei isomeren Nitranilinen durch Ueberführung in drei Nitrobenzonitrile (B. **28**, 150; Constitution s. S. 20, 91). Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast nur m-Nitrobenzonitril. Durch Verseifen mit Natronlauge geben die Nitronitrile die Nitrosäuren:

o-Nitrobenzoësäure,	Schmp. 147°;	**o-Nitrobenzonitril**,	Schmp. 109°.
m-Nitrobenzoësäure,	„ 141°;	**m-Nitrobenzonitril**,	„ 116°.
p-Nitrobenzoësäure,	„ 238°;	**p-Nitrobenzonitril**,	„ 147°.

Die o-Nitrobenzoësäure schmeckt süss und und löst sich in 164 Th. Wasser (16°); sie giebt beim Nitriren die 2,6-, 2,5-, 2,4-Dinitrobenzoësäure und Styphninsäure (S. 149). Die m-Nitrobenzoësäure löst sich in 425 Th. Wasser (16°). Ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Nitriren geht sie in 2,5-Dinitrobenzoësäure über. Die p-Nitrobenzoësäure, auch *Nitrodracylsäure* genannt, ist sehr schwer löslich in Wasser. Beim Nitriren geht sie in 2,4- und 3,4-Dinitrobenzoësäure über. Durch Electrolyse ihrer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht p-*Amidophenolsulfosäure* (B. **28**, R. 378, vgl. auch B. **28**, R. 126). 2,4-, 3,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzoësäure werden durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 52) erhalten. Die Dinitrotoluole werden mit Chromsäuregemisch (B, **27**, 2209) oder Kaliumpermanganat, das Trinitrotoluol mit Salpeter-Schwefelsäure bei 150—200° oxydirt.

2-4-Dinitrobenzoësäure, Schmp. 179°; 2,5-Säure, Schmp. 177°; 2,6-Säure, Schmp. 202°; 3,4-Säure, Schmp. 165°; 3,5- oder *gewöhnliche* Dinitrobenzoësäure, Schmp. 204°. **2,4,6-Trinitrobenzoësäure** $(NO_2)_3C_6H_2CO_2H$ schmilzt bei 210° unter Abspaltung von CO_2 (B. **27**, 3154; **28**, R. 125).

Nitrohalogenbenzoësäuren. Beim Nitriren der m-Brombenzoësäure entstehen zwei o-Nitrosäuren, die beide durch Reduction Anthranilsäure geben: **3-Brom-2-nitrobenzoësäure**, Schmp. 250° und **3-Brom-6-nitrobenzoësäure**, Schmp. 139° (vgl. Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols S. 16). In den Nitrohalogenbenzoësäuren ist das Halogen wie in den Nitrohalogenbenzolen reactionsfähig (B. **22**, 3282).

Nitrophenylessigsäuren $NO_2C_6H_4CH_2CO_2H$ entstehen durch Verseifen mit Alkalilauge aus den Nitrobenzylcyaniden, den Einwirkungsproducten von Cyankalium auf die Nitrobenzylchloride (S. 170) (B. **16**, 2064; **19**, 2635). Durch Nitriren von Phenylessigsäure entsteht hauptsächlich die p-Nitro- neben wenig der o-Nitrosäure und **o,p-Dinitroessigsäure**, Schmp. 166°.

o-, m-, p-**Nitrophenylessigsäure**, Schmp. 141°, 120°, 152°.
o-, m-, p-**Nitrobenzylcyanide** . . „ 84°, 61°, 116°.

Nitrohydrozimmtsäuren $NO_2C_6H_4CH_2.CH_2CO_2H$. Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure bilden sich ebenfalls die p-Nitro- und die o-Nitrosäure, aus beiden die o,p-Dinitrosäure. Die o-Nitrosäure wird auch aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, dem ersten Reductionsproduct der o,p-Dinitrosäure, die m-Nitrosäure aus der p-Acetamido-m-nitrohydrozimmtsäure bereitet (B. **15**, 846; vgl. auch m-Nitrotoluol S. 52):

o-, m-, p-**Nitrohydrozimmtsäure**, Schmp. 113°, 118°, 163°.
o,p-**Dinitrohydrozimmtsäure**, „ 126° (B. **13**, 1680).

o- und p-**Nitrohydratropasäure** $NO_2C_6H_4CH(CH_3).CO_2H$, Schmp. 110° und 87°, entstehen beim Eintragen von Hydratropasäure in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure (A. **227**, 262).

4. Aromatische Amidomonocarbonsäuren.

Die aromatischen Amidomonocarbonsäuren entstehen durch Reduction der aromatischen Nitromonocarbonsäuren. Aehnlich dem Glycocoll bilden sie mit Alkalien und Mineralsäuren Salze, aber nicht mit Essigsäure, durch welche sie daher aus ihren Alkalisalzen gefällt werden. Wie das Glycocoll kann man die Monamidobenzoësäuren als cyclische Ammoniumsalze auffassen (I, 349). Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind durch Alkyl- und Acidylreste ersetzbar. Dimethylamidosäuren sind aus Dimethylanilinen, Phosgen und Aluminiumchlorid (S. 182) darstellbar. Acetamidobenzoësäuren gewinnt man durch Oxydation von Acettoluidinen.

Die o-Amidosäuren, von denen die o-Amidobenzoësäure und die o-Amidophenylessigsäure zu dem Indigo, die o-Amidohydrozimmtsäure zu dem Chinolin in naher Beziehung stehen, geben unter Heteroringbildung merkwürdige Orthocondensationsproducte.

Anthranilsäure, o-*Amidobenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]NH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\ \quad\ /\\ [2]NH_3\end{cases}$ schmilzt bei 145° und spaltet sich beim Erhitzen in Anilin und Kohlensäure. Ihre wässerige Lösung schmeckt süss. Sie wurde zuerst aus *Indigo* (s. d.) durch Einwirkung von Kali erhalten (1841 Fritzsche), wobei man die Oxydation zweckmässig durch Zusatz von MnO_2 befördert (A. **234**, 146). Sie entsteht durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure und der beiden m-Brom-o-nitrobenzoësäuren (S. 202) mit Zinn und Salzsäure, aus Phtalimid bei der Behandlung mit Brom und Alkalilauge (B. **24**, R. 966), sowie aus Anthranil, Acetanthranilsäure und Isatosäure (s. u.).

Durch salpetrige Säure wird die Anthranilsäure in wässeriger Lösung in Salicylsäure, durch Natrium in amylalkoholischer Lösung in Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoësäure (s. d.) und n-Pimelinsäure (I, 445) umgewandelt (B. **27**, 2466).

Aethyläther, Sdep. 260°, aus Isatosäure (s. u.) und Alkohol mit Salzsäure. Amid, Schmp. 108°, aus Isatosäure und Ammoniak (B. **18**, R. 273). **Phenylantranilsäure** $C_6H_5NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 181° (B. **25**, 1734) (S. 205). **Formylanthranilsäure** $CHO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 168°, aus Isatosäure beim Kochen mit Ameisensäure. **Acetylanthranilsäure** $CH_3CO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 185°, entsteht aus Anthranil und Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, sowie durch Oxydation von o-Acettoluid, von *Methylketol* (s. d.) und von *Chinaldin* (s. d.) mit MnO_4K. Aethylester Schmp. 61° und Amid, Schmp. 170°, entstehen aus den entsprechenden Anthranilsäureverbindungen mit Essigsäureanhydrid. **Benzoylanthranilsäure**, Schmp. 183° (B. **26**, 1304).

Anthranil, o-*Amidobenzoësäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]NH\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\ [2]N\end{cases}\!\!>O$ bildet ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, das gegen 210° unter Zersetzung siedet. Man hat dieses innere Anhydrid

der o-Amidobenzoësäure, bis jetzt nicht aus der Säure erhalten, sondern 1) durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd mit der berechneten Menge Eisenvitriol und Ammoniak, oder mit Zinn und Eisessig (B. **15**, 2105, 2572, **16**, 2227; **28**, 1382); 2) durch Kochen der o-Nitrophenoxyacrylsäure mit Wasser neben Anthroxanaldehyd (B. **16**, 2222). In Alkalien löst es sich zu Salzen der Anthranilsäure; durch Reduction geht es in o-Amidobenzaldehyd und o-Amidobenzylalkohol über.

Carboxylanthranilsäuremethylester $CO_2H.NH[2]C_6H_4[1]CO_2CH_3$, Schmp. 176°, entsteht neben Anthranilsäureester aus Isatosäure mit Methylalkohol bei 130° (B. **20**, R. 813). **Carboxaethylanthranilamid** $CO_2C_2H_5.NH[2]C_6H_3[1]CONH_2$, Schmp. 152°, aus dem Anthranilsäureamid mit $ClCO_2C_2H_5$.

o-Uramidobenzoësäure $NH_2CONH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 152°, aus Anthranilsäurechlorhydrat und Kaliumcyanat.

Isatosäure, *Anthranilcarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]\dot{N}.CO_2H\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CO.O \\ NH.\dot{C}O\end{cases}$ (?) schmilzt gegen 233—240° unter Zersetzung in CO_2 und Anthranil. Sie wurde zuerst erhalten durch Oxydation von Indigo in Eisessig mit Chromsäure (1885 H. Kolbe), später aus Anthranil und Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (B. **22**, 1672). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Kochen mit conc. Salzsäure wird sie in CO_2 und Anthranilsäure gespalten. Mit Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin geht sie in die entsprechenden Amidverbindungen der Anthranilsäure über (B. **19**, R. 65; **26**, R. 585).

Kynursäure, *Oxalylanthranilsäure*, *Carbostyrilsäure* $CO_2H.CO NH[2]C_6H_4[1]CO_2H + H_2O$ wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sie entsteht aus den Chinolinderivaten: *Kynurin* (s. d.) *Kynurensäure* (s. d.), *α-Phenylchinolin* (s. d.), *Carbostyril* (s. d.), *Acettetrahydrochinolin* und aus *Indoxylsäure* (s. d.) durch Oxydation. Synthetisch wird sie durch Erhitzen von Anthranilsäure und Oxalsäure auf 130° erhalten (B. **17**, 401; R. 110). Monaethylester $CO_2C_2H_5CO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 180°, wird bei der Oxydation von Indoxylsäure erhalten (B. **15**, 778).

Dicyanaminobenzoyl $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N \\ [2]NH.\ddot{C}.CN\end{cases}$, schmilzt unter Zersetzung. Es entsteht aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in wässeriger Lösung (B. **11**, 1986). **Aethoxycyanaminobenzoyl** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N \\ [2]NH.\ddot{C}.OC_2H_5\end{cases}$, Schmp. 173°, aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung (B. **2**, 415). Es geht mit Ammoniak in **o-Benzglycocyamidin**, *Benzoylenguanidin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH \\ [2]NH.\dot{C}:NH\end{cases}$ über, aus dem mit JCH_3 in stark alkalischer Lösung *α-o-Benzkreatinin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\text{——}NH \\ [2]N(CH_3)\text{—}\dot{C}:NH\end{cases}$ gebildet wird (B. **13**, 977).

Dibromanthranilsäure entsteht aus o-Nitrotoluol mit Brom (S. 52).

Heteroringbildungen der Anthranilsäure und ihre Abkömmlinge. In dem Anthranil und der Isatosäure, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, kennt man Anthranilsäureverbindungen, die jedenfalls einen Heteroring enthalten, aber sie entstehen beide nicht aus der Anthranilsäure. Dagegen führen zahlreiche Reactionen dieser Säure zur Bildung von Heteroringen, die ein, zwei und drei Stickstoffatome im neuen Ring entfalten (vgl. o-Amidobenzylalkohol S. 170, o-Amidobenzylamin S. 171, o-Amidobenzaldehyd S. 177 und o-Amidoacetophenon S. 180).

Mit Phenol condensirt sich Acetanthranilsäure beim Erhitzen zu *Acridon*, das auch durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure entsteht (B. **25**, 2740). Mit Acetophenon und Acetessigester condensirt sich Anthranilsäure zu *Chinolin*derivaten (B. **27**, 1396):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}\!\!>C_6H_4 \qquad \text{Acridon}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\ CO.CH_3\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{-C_2H_6O} C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C\ CO_2H\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix} \qquad \gamma\text{-Oxychinaldin-}\ \beta\text{-carbonsäure}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ CO.C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N=\!=\!=C.C_6H_5\end{matrix} \qquad \alpha\text{-Phenyl-}\gamma\text{-oxy-chinolin.}$$

Aus Anthranilsäure und Anthranilsäureamid entsteht beim Erhitzen mit Harnstoff o-*Benzoylenharnstoff*, der sich auch aus Carboxaethyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen bildet (B. **2**, 416; **22**, R. 196), sowie aus Uramidobenzoësäure durch Mineralsäuren (B. **27**, 976). Durch Erhitzen von Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-o-amidobenzamid entstehen *Ketodihydrochinazoline*. Die β-Methylverbindung wird auch aus Anthranilsäure mit Acetamid und aus Aceto-amidobenzoësäureaethylester mit Ammoniak erhalten (B. **20**, R. 630; **22**, R. 196; **27**, R. 516). Die Condensationsproducte von o-Amidobenzoësäure mit Cyangas wurden schon weiter oben (S. 204) besprochen und formulirt.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH.CO.NH_2\end{cases} \xrightarrow{-H_2O}\\ C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]NH.COOC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{-C_2H_6O}\end{matrix}\right\} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ NH-CO\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{o-Benzoylenharnstoff}\\ \text{Diketotetrahydrochinazolin}\\ \text{(s. d.)}\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [2]NH.CHO\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\ N=CH\end{matrix} \qquad \delta\text{-Keto-dihydrochinazolin.}$$

Mit salpetriger Säure geht das Anthranilamid unmittelbar, der aus Anthranilsäureester zunächst entstehende o-Diazobenzoësäureester beim Behandeln mit Ammoniak in Benzazimid über (B. **21**, 1538; R. 571):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]NH_2.HCl\end{cases} \xrightarrow{NOOH}\\ C_6H_4\begin{cases}[1]COOC_2H_5\\ [2]NH_2.HCl\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\ N=N.Cl\end{cases}\end{matrix}\right\} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ N=N\end{matrix} \qquad \text{Benzazimid.}$$

m- und p-**Amidobenzoësäure** schmelzen bei 173° und 186°.

Chrysanissäure, **3,5-Dinitro-4-amidobenzoësäure** $(NO_2)_2(NH_2).C_6H_2CO_2H$, Schmp. 259°, goldgelbe Blättchen, entsteht aus 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoësäure beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak.

Diamidobenzoësäuren $(NH_2)_2C_6H_3CO_2H$ wurden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidobenzoësäuren erhalten, sie zerfallen bei der trockenen Destillation in CO_2 und Phenylendiamine (S. 80). Wie die o-Phenylendiamine (S. 82), geben auch die Diamidobenzoësäuren, die zwei Amidogruppen zueinander in Orthostellung enthalten, leicht heterocyclische Verbindungen, z. B. die 3,4-Diamidobenzoësäure, mit salpetriger Säure die **3,4-Azimidobenzoësäure** (B. **15**, 1880) (S. 82).

3,4,5-Triamidobenzoësäure $(NH_2)_3.C_6H_2CO_2H$, aus Chrysanissäure durch Reduction, zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und 1,2,3-Triamidobenzol (A. **163**, 12).

2,3,5-Triamidobenzoësäure (B. **15**, 2199).

Zahlreiche Amidosäuren, die sich von Alkylbenzoësäuren ableiten, sind bekannt, ebenso Halogenamidosäuren, Nitroamidosäuren u. a. m.

Amidophenylfettsäuren entstehen aus den Nitrophenylfettsäuren. Besonders bemerkenswerth sind einige o-Amidophenylfettsäuren wegen ihrer Neigung innere Anhydride zu bilden: γ- oder δ-Lactame (I, 355), die so gross ist, dass die entsprechenden freien o-Amidosäuren nicht zu existiren vermögen, z. B. o-Amidophenylessigsäure und o-Amidophenylhydrozimmtsäure.

m- und p-**Amidophenylessigsäure** schmelzen bei 149° und 200°.

m- und p-**Amidohydrozimmtsäure** schmelzen bei 84° und 131°.

4-**Amido-3-nitrohydrozimmtsäure**, Schmp. 145°, aus p-Acetamidohydrozimmtsäure.

p-**Amidohydratropasäure**, Schmp. 128°, giebt mit salpetriger Säure Phloretinsäure (A. **227**, 267).

γ- und δ-**Lactame der** o-**Amidophenylfettsäuren.** Als das einfachste o-Amidosäurelactam könnte man das Anthranil (S. 203) betrachten, indessen ist seine Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, auch wird es nicht aus Anthranilsäure erhalten. Die nächst höheren Homologen sind:

Oxindol, o-*Amidophenylessigsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO \\ [2]NH\text{—}| \end{cases}$, Schmp. 120°, entsteht aus der o-Nitrophenylessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, und aus *Dioxindol* (s. d.) durch Reduction mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° geht das Oxindol in o-amidophenylessigsaures Baryum über, aus dem durch Säuren das Oxindol abgeschieden wird (B. **16**, 1704). Mit salpetriger Säure geht Oxindol in Isatoxim (s. d.) über.

Acetoxindol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO \\ [2]N{<}_{COCH_3} \end{cases}$, Schmp. 126°, entsteht aus Oxindol mit Essigsäureanhydrid. o-**Acetamidophenylessigsäure** $CH_3.CO.NH.C_6H_4CH_2CO_2H$, Schmp. 142°, bildet sich aus Acetoxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge und zerfällt mit Alkalien oder Säuren erhitzt in Oxindol und Essigsäure.

p-**Amidooxindol** $NH_2.C_8H_6NO$ schmilzt gegen 200°, es entsteht durch Reduction von 2,4-Dinitrophenylessigsänre (S. 202) mit Sn und Salzsäure. Reducirt man mit Schwefelammonium, so erhält man 4-**Amido-2-nitrophenylessigsäure**, Schmp. 185° (B. **14**, 824) vgl. o-Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure.

Atroxindol, o-*Amidohydratropasäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(CH_3).CO \\ NH\text{———}| \end{cases}$, Schmp. 119°.

Hydrocarbostyril, *Amidohydrozimmtsäurelactam,* Schmp. 163° aus o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Glaser und Buchanan 1869) (B. **15**, 2103). Hydrocarbostyril steht in einer ähnlichen Beziehung zum *Chinolin*, wie das Oxindol zum Indol:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2 \\ [2]\ NH.CO \end{cases} \text{ Hydrocarbostyril} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH \\ [2]N{=}CH \end{cases} \text{ Chinolin.}$$

p-**Amidohydrocarbostyril** $NH_2C_9H_8NO$, Schmp. 211°, entsteht neben 4-**Amido-2-nitrohydrozimmtsäure**, Schmp. 139°, aus 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure.

5. **Diazobenzoësäuren** (S. 85) entstehen auf ähnliche Weise aus den mineralsauren Salzen der Amidobenzoësäuren mit salpetriger Säure wie die gewöhnlichen Diazoverbindungen aus den Anilinsalzen. Aus dem Amid der o-Amidobenzoësäure bildet sich mit salpetriger Säure das *Benzazimid* (S. 205). Nitrate der drei Diazobenzoësäuren entstehen aus den Nitraten der drei Amidobenzoësäuren, sie explodiren heftig beim Erhitzen. Auch die Perbromide der s-Diazobenzoësäure sind bekannt. Die Nitrate liefern beim Kochen mit Wasser die *Oxybenzoësäuren*, die Sulfate mit Halogenwasserstoffsäuren: *Halogenbenzoësäuren* (B. **18**, 960). Die freien Diazobenzoësäuren sind sehr wenig beständig.

6. **Diazoamidobenzoësäuren** (S. 92) entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidobenzoësäuren. **Diazo-m-amidobenzoësäure** $CO_2H[1]C_6H_4[3]N{=}N{-}NH[3']C_6H_4[1']CO_2H$, orangerothes Pulver, giebt mit Fluorwasserstoff: m-Fluorbenzoësäure (S. 95):

$$\begin{matrix}CO_2H[1]C_6H_4[3]N \\ CO_2H[1]C_6H_4[3]NH\end{matrix}\!\!>\!N + 2HFl = \begin{matrix}CO_2H[1]C_6H_4[3]Fl \\ CO_2H[1]C_6H_4[3]NH_2.HFl\end{matrix} + N_2$$

7. **Diazoimidobenzoësäuren** $\begin{matrix}N \\ \vdots \\ N\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4CO_2H$ (S. 96) entstehen aus den Diazobenzoësäureperbromiden mit Ammoniak oder aus den Hydrazinbenzoësäuren mit salpetriger Säure. o-Verbindung, Schmp. gegen 70°; m-Verbindung, Schmp. 160°; p-Verbindung, Schmp. 185° (B. **9**, 1658).

8. **Azoxybenzoësäuren** $O\!<\!\begin{matrix}N.C_6H_4CO_2H \\ \vdots \\ N.C_6H_4CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit alkoholischem Kali (S. 97). Die o-Verbindung schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Die m-Verbindung schmilzt bei 320° unter Zersetzung (B. **17**, 1904; **24**, R. 666).

9. **Azobenzoësäuren** $\begin{matrix}N.C_6H_4CO_2H \\ \vdots \\ N.C_6H_4CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Die **Azobenzol-p-monocarbonsäure** wurde aus Amidoazobenzol erhalten (B. **19**, 3022). o-, m- und p-Azobenzoësäure zersetzen sich beim Schmelzen. Beim Destilliren des Calciumsalzes entsteht *Azophenylen* oder *Phenazin* (s. d.).

10. **Hydrazinbenzoësäuren.** Die symmetrischen Hydrazobenzoësäuren entstehen aus den Azobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge. o-**Hydrazobenzoësäure** schmilzt bei 205°. m-**Hydrazobenzoësäure** $CO_2H[3]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[3']CO_2H$. Die o- und m-Hydrazobenzoësäure lagern sich beim Kochen mit Salzsäure in *Diamidodiphenyldicarbonsäuren* (s. d.) um. Die Umlagerung der m-Hydrazobenzoësäure in p-Diamido-diphensäure ist für den Nachweis der Constitution der Diphensäure (s. d.) und damit der Constitution des Phenanthrens von Bedeutung.

Durch Reduction der Diazobenzoësäurechlorhydrate oder -nitrate erhält man o-, m-, p-**Hydrazinbenzoësäure** $NH_2NH.C_6H_4CO_2H$, die mit Thionylanilin behandelt o-, m- und p-**Benzoësäurethionylhydrazon**, Schmp. 155°, 231° und 258° (B. **27**, 2555) liefern.

Beim Erhitzen geht die o-Hydrazinbenzoësäure in ein o-**Hydrazinbenzoësäurelactazam** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]NH\end{cases}\!\!>\!NH$ über, das bei 242° unter Zers. schmilzt (A. **212**, 333).

11. Sulfobenzoësäuren.

Beim Sulfuriren der Benzoësäure mit dampfförmigem SO_3 entsteht hauptsächlich m-Säure neben wenig p-Säure (A. 178, 279). Die drei **Monosulfobenzoësäuren** $SO_3H.C_6H_4CO_2H$ werden durch Oxydation der drei Toluolsulfosäuren mit MnO_4K (S. 181) erhalten. Oxydirt man statt der freien Säuren die Toluolsulfamide mit Kaliumpermanganat, dann geben m- und p-Toluolsulfamid: m- und p-Sulfaminbenzoësäure, während das o-Toluolsulfamid: das Benzoësäuresulfinid oder die Anhydrosulfaminbenzoësäure, genannt Saccharin (B. **12**, 469), giebt, aus dem man durch Verseifen mit Salzsäure bei 150° die o-Sulfobenzoësäure gewinnt.

o-Sulfobenzoësäure schmilzt wasserfrei über 250°. Sie erinnert im Verhalten an die *Phtalsäure* (s. d.), sie bildet z. B. *Phtaleïne* (s. d.), ein Anhydrid und ein Imid. Dichlorid Schmp. 72°. **o-Sulfobenzoësäureanhydrid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right>O$, Schmp. 118°, aus der Säure mit Acetylchlorid.

o-Sulfaminbenzoësäure $SO_2NH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt bei 153—155° unter Uebergang in das Sulfinid. Sie entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit rothem Blutlaugensalz (B. **19**, R. 689) und aus ihrem inneren Anhydrid mit warmer Alkalilauge.

o-Anhydrosulfaminbenzoësre, *Benzoësäuresulfinid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right>NH$, genannt **Saccharin** (vgl. I, 516), Schmp. 220°. Es wurde 1879 von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckt. Seine Darstellung wurde oben mitgetheilt. Der Körper wird technisch in beträchtlichen Mengen bereitet, um Verwendung als „*Süssstoff*" zu finden, denn er ist 500mal süsser als Rohrzucker. Saccharin ist schwer löslich in Wasser, verhält sich ähnlich dem Succinimid und Phtalimid wie eine starke Säure, indem sie Imidsalze zu bilden vermag, von denen das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right>NNa$ 400mal süsser als Rohrzucker ist.

Alle Sulfosäuren, deren Sulfogruppe sich in o-Stellung zu der Carboxylgruppe einer Alkylbenzoësäure befindet, vermögen *Sulfinide* oder *Sulfocarbonsäureimide* zu bilden.

Methylsaccharin $CH_3[4]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right>NH$ (B. **25**, 1737).

3,5-Disulfobenzoësäure entsteht durch Sulfuriren von Benzoësäure mit SO_4H_2 und P_2O_5 (B. **27**, R. 118). **2,4-Disulfobenzoësäure**, aus 2,4-Toluoldisulfosäure (B. **14**, 1205).

1b. Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwerthige aromatische Oxyalkohole oder Phenolalkohole.

Die einwerthigen aromatischen Oxyalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl noch ein oder mehrere mit dem Benzolkern verbundene Hydroxyle, die ihnen die Eigenschaften der Phenole verleihen. Einige Alkohole dieser Gruppe sind einfache Umwandlungsproducte lange bekannter Pflanzenstoffe.

Bildungsweisen. Von den bei den Benzylalkoholen angeführten Bildungsweisen führten einige auch zu Phenolalkoholen:

1) Die Reduction von entsprechenden Aldehyden und Ketonen; 2) die Behandlung von Aldehyden mit Alkalilauge, 3) von Amiden mit Natriumamalgam (B. **24**, 175). 4) Mit den Benzylalkoholen sind sie durch die aromatischen Amidoverbindungen verknüpft, die mit salpetriger Säure in die Oxybenzylalkohole übergehen. 5) Kernsynthetisch entstehen Phenolalkohole aus Phenolen mit Methylenchlorid (B. **13**, 435) oder mit Formaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2411; J. pr. Ch. **50**, 225).

Monoxybenzylalkohole $HOC_6H_4CH_2OH$. Die drei theoretisch denkbaren sind dargestellt, sie werden durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehyde mit Natriumamalgam erhalten; der bekannteste ist der o-*Oxybenzylalkohol* oder das *Saligenin*:

o-Oxybenzylalkohol	Schmp. 82°.
m-Oxybenzylalkohol	„ 67°.
p-Oxybenzylalkohol	„ 110°.

Saligenin oder o-*Oxybenzylalkohol* wurde zuerst durch Spaltung des Glucosides *Salicin* (s. d.) mittelst *Emulsin* (I, 564) oder *Ptyalin* (I, 564) oder verdünnten Säuren erhalten (1845 Piria, A. **56**, 37):

Salicin: $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2OH + H_2O = HO.C_6H_4CH_2OH + C_6H_{12}O_6$ Glucose.

Nach den allgemeinen Bildungsweisen wurde das Saligenin aus *Salicylaldehyd, Salicylsäureamid*, o-*Amidobenzylalkohol* und aus *Phenol* bereitet.

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; seine Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Durch Behandlung mit Säuren geht es in einen harzartigen Körper: *Saliretin* genannt (*ῥητίνη* Harz), über. Es sind Aether und Substitutionsproducte des Saligenins bekannt, die theilweise aus den entsprechenden Salicylabkömmlingen bereitet wurden.

o-Oxybenzylamin, *Salicylamin*, Schmp. 121° (B. **23**, 2744). **o-Dioxybenzylamin**, Schmp. 168° (B. **27**, 1799). **p-Oxyphenylaethylamin** s. Tyrosin S. 248.

Anisalkohol, p-*Methoxybenzylalkohol* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CH_2OH$, Schmp. 45°, Sdep. 259°, bildet sich mit alkoholischem Kali aus Anisaldehyd (s. d.), in den er durch Oxydation übergeht.

p-Homosaligenin $CH_3[5]C_6H_3[2](OH)CH_2OH$, Schmp. 105°.

Hydrocumaron $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2\\ [2]O—\end{matrix}\right.$, Sdep. 188°, das innere Anhydrid des in freiem Zustand nicht bekannten o-Oxyphenylaethylalkohols, entsteht aus *Cumaron* (s. d.) mit Natrium in Alkohol (B. **25**, 2409). **p-Thymotinalkohol** $CH_3[2]C_3H_7[5]C_6H_2[4]OH[1]CH_2OH$, Schmp. 120° (B. **27**, 2412).

Dioxybenzylalkohole sind in freiem Zustand nicht bekannt, wohl aber sind durch Reduction einiger Aldehydäther mit Natriumamalgam Abkömmlinge des 2,5-Dioxy- und des 3,4-Dioxybenzylalkohols erhalten worden. **[2,5]-Dimethoxygentisinalkohol** $(CH_3O)_2[2,5]C_6H_3[1]CH_2OH$, Sdep. 278°.

Vanillylalkohol $CH_3O[3]HO[4]C_6H_3[1]CH_2OH$, Schmp. 115°, aus *Vanillin* (S. 212).

Piperonylalkohol $CH_2<\begin{matrix}O[3]\\ O[4]\end{matrix}\}C_6H_3[1]CH_2OH$, Schmp. 51°, aus *Piperonal* (S. 212).

2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde können 1) aus den Phenolalkoholen durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden, 2) durch eine wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, wobei sich das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl anlagert und in die Aldehydogruppe umwandelt (Reaction von Reimer, B. **9**, 1268):

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 4KOH = KO.C_6H_4CHO + 3KCl + 3H_2O.$$

Verhalten. Die Phenolaldehyde zeigen dieselben Reactionen der Aldehydogruppe wie die Benzaldehyde. Sie werden durch Oxydationsmittel schwierig zu Phenolcarbonsäuren oxydirt, reduciren ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Am leichtesten werden sie durch schmelzendes Aetzkali in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Sie bilden, wie die Phenole, lösliche Alkaliphenolate, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Alkyläther gebildet werden.

2a. Monoxybenzaldehyde $HO.C_6H_4.CHO$, die drei der Theorie nach denkbaren sind bekannt. Am längsten kennt man den Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, den Anisaldehyd.

Salicylaldehyd, o-*Oxybenzaldehyd*, früher auch *salicylige* oder *spiroylige Säure* genannt, Sdep. 196°, sp. Gew. 1,172 (15°), findet sich im flüchtigen Oel von Spiraeaarten, z. B. *Spiraea ulmaria*. Es entsteht durch Oxydation von Saligenin (Piria 1839) und durch Spaltung von *Helicin*, dem Oxydationsproduct des Salicins (s. d.). Am leichtesten gewinnt man ihn neben p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol und trennt ihn vom p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt (vgl. Saligenin S. 209 und Salicylsäure S. 215). Wie alle Orthooxyaldehyde färbt er die Haut tiefgelb. Durch Reduction geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Salicylaldehydkalium $KO.C_6H_4CHO + H_2O$ gelbe Tafeln, Methyläther $CH_3OC_6H_4CHO$, Schmp. 35°, Sdep. 238°. Aethyläther Sdep. 248°. Acetverbindung $CH_3CO.C_6H_4CHO$, Schmp. 37°, Sdep. 253°. Glucoseverbindung s. *Helicin*. **o-Aldehydophenoxyessigsäure** $CO_2H.CH_2O[2]C_6H_4[1]CHO$, Schmp. 132°, liefert unter Abspaltung von Wasser *Cumarilsäure* (s. d.). **Salicylaldoxim**, Schmp. 57°, mit α- und β-Benzylhydroxylamin liefert Salicylaldehyd zwei verschiedene Benzylsalicylaldoximäther (B. **22**, 3320). **o-Anisaldoxim** $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:N(OH)$, Schmp. 92° (B. **23**, 2741). Phenylhydrazon, Schmp. 142° (B. **18**, 1660). Nitrosalicylaldehyde s. B. **22**, 2339.

m-Oxybenzaldehyd, Schmp, 104°, Sdep. 240°, entsteht durch Reduction

der m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam (B. **14**, 969) und aus m-Nitrobenzaldehyd (B. **15**, 2045). Oxim, Schmp. 87⁰. Phenylhydrazon, Schmp. 130⁰ (B. **24**, 826). Nitro-m-methoxybenzaldehyde s. B. **18**, 2572.

p-Oxybenzaldehyd, Schmp. 116⁰, sublimirt, entsteht aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge neben Salicylaldehyd (s. d.). Oxim, Schmp. 65⁰. Phenylhydrazon, Schmp. 178⁰. Leicht zugänglich ist der Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, der sog.

Anisaldehyd, p-*Methoxybenzaldehyd* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CHO$, Sdep. 248⁰, sp. Gew. 1,123 (15⁰). Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation von Anethol (s. d.), das sich in verschiedenen ätherischen Oelen: *Anisöl, Fenchelöl, Estragonöl* findet, mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung.

Homologe Monoxybenzaldehyde hat man nach der Reimer'schen Methode aus einigen Phenolen bereitet. Es lieferten:

		Schmp.	Sdep.	
o-Kresol:	**o-Homosalicylaldehyd**	17⁰	208⁰	(B. **24**, 3667).
	o-Homo-p-oxybenzald.	115⁰		(B. **24**, 3667).
m-Kresol:	**m-Homosalicylaldehyd**	54⁰	222⁰.	
	m-Homo-p-oxybenzald.	110⁰		
p-Kresol:	**p-Homosalicylaldehyd**	56⁰	217⁰.	
Pseudocumenol:	[3,5,6]-**Trimethylsalicylald.**	105⁰	(B. **18**, 2656).	
Thymol (S. 132):	**p-Thymotinaldehyd**	133⁰	(B. **16**, 2097).	
Carvacrol (S. 132):	**p-Carvacrotinaldehyd**	flüssig	(B. **19**, 14).	

Die o-Oxybenzaldehyde sind leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Chloroform als die p-Oxybenzaldehyde. Die o-Oxybenzaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, geben schwer lösliche Natriumdisulfit-Verbindungen und färben sich mit Ammoniak gelb (B. **11**, 770), vgl. *Cumarine*.

2b. Dioxybenzaldehyde.

Von den Dioxybenzaldehyden, die aus Dioxybenzolen mit Chloroform und Alkalilauge kernsynthetisch erhalten werden können, sind einige ätherartige Abkömmlinge des Protocatechualdehydes durch ihren Wohlgeruch ausgezeichnet, vor allen das Vanillin und das Piperonal oder Heliotropin. Beide Körper werden technisch dargestellt:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}\!\!>CH_2$$

Protocatechualdehyd Vanillin Piperonal.

Protocatechualdehyd, [3,4]-*Dioxybenzaldehyd*, Schmp. 153⁰ (B. **26**, R. 701), wurde zuerst aus Piperonal (S. 212) erhalten (Fittig und Remsen 1871), ferner aus Vanillin, Isovanillin und Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure. Kernsynthetisch entsteht es aus Brenzcatechin mit Chloroform und Alkalilauge. Er ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (S. 147) und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Durch schmelzendes Kali wird der Protocatechualdehyd in Protocatechusäure verwandelt.

Vanillin, m-*Methoxy*-p-*oxybenzaldehyd*, Schmp. 80°, sublimirt leicht, ist der wirksame Bestandtheil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia*, die gegen 2 pct. davon enthalten (B. **9**, 1287). Vanillin findet sich auch in der Orchidee *Nigritella suaveolens* (B. **27**, 3409). Künstlich ist es zuerst aus dem Glucosid Coniferin (s. d.) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden (1874 Tiemann und Haarmann, B. **7**, 613). Als Zwischenproduct der Oxydation wurde aus Coniferin *Glucovanillin* (s. d.) gewonnen, das durch Säuren oder Emulsin (I, 564) in Glucose und Vanillin gespalten wird (B. **18**, 1595, 1657). Ferner entsteht Vanillin durch Oxydation von *Eugenol* (s. d.) (B. **9**, 273). Kernsynthetisch wurde Vanillin neben **m-Methoxyl-salicylaldehyd**, Sdep. 266°, aus **Guajacol**, Chloroform und Kalilauge erhalten (B. **14**, 2023).

Das Vanillin zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Protocatechualdehyd und CH_3Cl. Es verhält sich wie ein p-Oxybenzaldehyd (S. 211) und geht mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure über: zwei Thatsachen, aus denen seine Constitution folgt. Durch Natriumamalgam wird das Vanillin in Vanillylalkohol (S. 209) und das dem Hydrobenzoïn (S. 172) entsprechende Hydrovanilloïn umgewandelt. **Vanillinoxim**, Schmp. 117° (B. **24**, 3654).

Isovanillin, p-*Methoxy*-m-*oxybenzaldehyd*, Schmp. 116°, riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Es entsteht aus *Hesperitinsäure* (s. d.) durch Oxydation, aus *Opiansäure* (S. 231) durch Erhitzen mit Salzsäure. **Protocatechualdehyddimethyläther** $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$, Schmp. 42°, Sdep. 283° (B. **11**, 662).

Piperonal, *Protocatechualdehydmethylenäther*, *Heliotropin* $(CH_2O_2)C_6H_3CHO$, Schmp. 37°, Sdep. 263°, wurde durch Oxydation von Piperinsäure (s. d.) erhalten. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Protocatechualdehyd mit Alkali und Methylenjodid. Es riecht sehr angenehm nach Heliotrop. Durch Oxydation geht es in Piperonylsäure (S. 221), durch Reduction in Piperonylalkohol (S. 209) über. Oxim, Schmp. 110°. Phenylhydrazon, Schmp. 100°. Mit PCl_5 entsteht **Piperonalchlorid** $(CH_2O_2)C_6H_3CHCl_2$, und **Dichlorpiperonalchlorid** $(CCl_2O_2).C_6H_3CHCl_2$, letzteres wandelt sich mit kaltem Wasser in **Dichlorpiperonal** $(CCl_2O_2).C_6H_3CHO$, mit heissem Wasser in CO_2, HCl und Protocatechualdehyd um (A. **159**, 144; B. **26**, R. 701). **Brompiperonal** $(CH_2O_2)C_6H_2Br.CHO$ (B. **24**, 2592). o-**Nitropiperonal** giebt Bidioxymethylenindigo (B. **24**, 617).

Wie der Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, so sind aus Resorcin und Hydrochinon mit Chloroform und Alkalilauge: β-**Resorcylaldehyd** $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CHO$, Schmp. 135° (s. Umbelliferon) und **Gentisinaldehyd** $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]CHO$, Schmp. 99°, dargestellt worden. Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel Chloroform und Kali auch Dioxydialdehyde. Aus den Monomethyläthern von Resorcin und Hydrochinon entstehen, wie aus dem Guajacol, mit Chloroform und Alkalilauge stets je zwei Aldehyde: ein im Verhalten dem Salicylaldehyd gleichender, der die Aldehydogruppe in o-Stellung zum Phenolhydroxyl enthält, und einer mit der Aldehydgruppe in p-Stellung zu dem freien Phenolhydroxyl (B. **14**, 2024).

2c. Tri- und Tetraoxybenzaldehyde. Durch Oxydation aromatischer aus Pflanzenstoffen enthaltener Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten wurden Alkyl- und Methyläther von Tri- und Tetraoxybenzaldehyden erhalten (B. **16**, 2112; **17**, 1086; **24**, 3818). Aus Glycosyringaaldehyd, einem Oxydationsproduct des *Syringins* (s. d.), entsteht durch Emulsin ein Trioxybenzaldehydäther (B. **22**, R. 107).

3. Phenolmonoketone.

Man hat derartige Verbindungen 1) aus Amidoketonen erhalten (B. **18**, 2691), 2) aus aromatischen β-Ketoncarbonsäuren (B. **25**, 1308). Geeigneter aber sind die kernsynthetischen Methoden, die in der Einführung von Säureradicalen in Phenole und Phenolalkyläther bestehen: 3) Condensation von Phenolen mit Eisessig und anderen Fettsäuren durch Chlorzink- oder Zinntetrachlorid (B. **14**, 1566; **23**, R. 43; **24**, R. 770) oder besser durch Phosphoroxychlorid (B. **27**, 1983); 4) aus Phenolen durch Säurechloride (B. **22**, R. 746); 5) aus Phenolalkyläthern und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **23**, 1199).

o-Oxyacetophenon, Sdep. 213° nach Bildungsweise 2). **p-Oxyacetophenon**, Schmp. 107° nach Bildungsweise 1). **p-Acetylanisol**, p-*Methoxyacetophenon*, Schmp. 38°, Sdep. 258° nach Bildungsweise 5). **Propionylphenol** $HOC_6H_4COC_2H_5$, Schmp. 148° nach Bildungsweise 4).

Acetobrenzcatechin $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]COCH_3$, Schmp. 116° (B. **27**, 1989). **Acetvanillon** $HO[4](CH_3O)[3]C_6H_3[1]COCH_3$, Schmp. 115°, entsteht bei der Oxydation von Aceteugenol und synthetisch aus Guajacol nach Methode 5) (B. **24**, 2855, 2869). **Acetoveratron** $(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$, Schmp. 48° (B. **27**, 1989). **Acetopiperon** $(CH_2O_2)_2[3,4]C_6H_3[1]CO.CH_3$, Schmp. 87°, aus Protocotoïn durch Oxydation mit MnO_4K (B. **24**, 2989; **25**, 1127; **26**, 2348).

Resacetophenon $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]COCH_3$, Schmp. 142°, entsteht nach Methode 3) und aus β-Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali (B. **16**, 2123). Sein p-Methyläther, das **Paeonol** $CH_3O[4](HO)[2]C_6H_3COCH_3$, Schmp. 45°, findet sich in der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan* einer Ranunculacee in Japan (B. **25**, 1292).

Chinacetophenon $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]COCH_3$, Schmp. 202°, nach Bildungsweise 3). **Valerohydrochinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_3COC_4H_9$, Schmp. 115°. Sein Chinhydron entsteht durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Benzaldehyd und Valeraldehyd (B. **24**, 1344).

Gallacetophenon $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2[1]COCH_3$, Schmp. 168°, nach Bildungsweise 3) (B. **27**, 2737).

4. Phenolmonocarbonsäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit denen eines Phenols, es sind Phenolcarbonsäuren. Ist dagegen das Hydroxyl in der aliphatischen Seitenkette enthalten, so zeigen diese aromatischen Alkoholsäuren (S. 227, 245) eine grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit den Oxyfettsäuren.

Bildungsweisen der Phenolmonocarbonsäuren. A. Aus substituirten Carbonsäuren analog den Phenolen: 1) Durch Umwandlung der Amidosäuren in die Diazoverbindungen mittelst salpetriger Säure und Kochen der letzteren mit Wasser. 2) Durch

Schmelzen der Sulfobenzoësäuren und Halogenbenzoësäuren mit Alkalien. B. Aus Verbindungen, die das Phenolhydroxyl bereits enthalten: 3) Durch Verschmelzen der homologen Phenole mit Alkalien, wobei die Methylgruppe am Kern zu der Carboxylgruppe oxydirt wird. 4) Durch Oxydation der Schwefel- oder Phosphorsäureester homologer Phenole und Verseifen der entstandenen Ester der Phenolcarbonsäuren. 5) Durch Verschmelzen der schwierig oxydirbaren Phenolaldehyde mit Alkalien. 6) Durch Umwandlung der Phenolaldoxime in Oxysäurenitrile und Verseifung.

Kernsynthetisch: 7) Durch Einwirkung von CO_2 auf die trockenen Alkaliphenolate bei hoher Temperatur, wobei die Kohlensäure gewöhnlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. (Eingehender wird die Reaction bei der Salicylsäure abgehandelt.)

8) Durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und alkoholischer Kalilauge (B. **10**, 2185):

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 5KOH = C_6H_4(OH)CO_2K + 4KCl + 3H_2O.$$

Diese Reaction entspricht der Bildung der Oxyaldehyde aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge. Hauptsächlich tritt das Carboxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, untergeordnet entstehen auch o-Oxysäuren.

9) Alkyloxysäureamide, Alkyloxysäureanilide und Alkyloxysäurethioanilide entstehen bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf Phenoläther (oder Thiophenoläther) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (A. **244**, 61; B. **27**, 1733).

Verhalten. Die Phenolmonocarbonsäuren sind einbasische Säuren. Durch Alkalicarbonate wird nur der Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzt. Aetzalkalien bilden Phenolatsalze, sog. basische Salze, wie $NaO.C_6H_4CO_2Na$, aus denen durch CO_2 wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aetherester, indem durch Alkalien nur das Esteralkyl herausgenommen wird unter Bildung eines alkyläthersauren Salzes:

$$C_6H_4{<}{}^{CO_2CH_3}_{OCH_3} + KOH = C_6H_4{<}{}^{CO_2K}_{OCH_3} + CH_3OH.$$

Die o-Oxymonocarbonsäuren unterscheiden sich von den m- und p-Verbindungen dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, durch Eisenchlorid violett blau gefärbt werden und sich in Chloroform lösen. Die m-Oxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure rothbraune Färbungen, unter Bildung von Oxyanthrachinonen (B. **18**, 2142) und sind meist beständiger als die o- und p-Säuren, von denen die letzteren schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Phenole zerfallen. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxybenzoësäuren in CO_2 und Phenole.

4a. Monoxymonocarbonsäuren. Von diesen ist weitaus die wichtigste die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, die sowohl in der Therapie als in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung findet.

Monoxybenzoësäuren. Die drei theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

Ueber die Neutralisationswärmen der drei Oxybenzoësäuren vgl. B. **18**, R. 487.

Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure $HO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 155°, findet sich in freiem Zustand in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, als Methylester (I, 119) im Wintergrünöl, dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Anthranilsäure, 2) aus o-Sulfo-, o-Chlor- und o-Brombenzoësäure, 3) aus o-Kresol, 4) aus Saligenin und Salicylaldehyd, 5) aus Phenolaten mit CO_2 und 6) mit CCl_4.

Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von *Cumarin* (s. d.) und *Indigo* (s. d.) mit Kali und bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Technische Darstellung. Zur technischen Darstellung dienen zwei Verfahren, CO_2 mit Phenolnatrium in Reaction zu bringen: a) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium auf 180—220 in einem Strom von Kohlendioxyd, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt unter Bildung von Dinatriumsalicylat (H. Kolbe).

$$2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH$$

Merkwürdig ist das Verhalten von Kaliumphenolat bei dieser Reaction. Bei 150° entsteht ebenfalls Dikaliumsalicylat, aber mit einer Beimengung von Dikalium-p-oxybenzoat, die mit steigender Temperatur wächst, bei 220° bildet sich ausschliesslich Dikalium-p-oxybenzoat.

Die primären Alkalisalze der Salicylsäuren zeigen beim Erhitzen folgendes Verhalten: das Mononatriumsalicylat giebt bei 220° Dinatriumsalicylat, Phenol und CO_2:

$$2C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{OH} = C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH + CO_2$$

Das Monokaliumsalicylat giebt bei 220° Dikalium-p-oxybenzoat, Phenol und CO_2. Dagegen lagert sich das Mononatrium-p-oxybenzoat bei 280° um in Dinatriumsalicylat und Bildung von Phenol und CO_2 (J. pr. Ch. [2] **16**, 425).

b) Man wandelt unter Druck in Autoklaven Natriumphenolat durch Einpressen von CO_2 in phenolkohlensaures Natrium $C_6H_5O.CO_2Na$ um, das sich unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat umlagert $HO[2]C_6H_4[1]CO_2Na$. Die zweite Methode erreicht eine völlige Umwandlung des angewandten Phenols.

Geschichte. Die Salicylsäure wurde 1838 von Piria durch Oxydation ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali zuerst erhalten (A. **30**, 165). Cahours bewies 1843, dass das Wintergrünöl hauptsächlich aus Salicylsäuremethylester besteht (A. **53**, 332). 1853 zeigte Gerland, dass sich die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann vermuthet hatte, mit salpetriger Säure in Salicylsäure umwandeln lässt (A. **86**, 147). Synthetisch lehrten sie 1860 H. Kolbe und Lautemann aus Phenol, Natrium und Kohlensäure bereiten (A. **115**, 201). 1874 fand Kolbe, der die Salicylsäure zuerst richtig als einbasische Oxysäure auffasste, dass sie sich leicht beim Leiten von CO_2 über trockenes Natriumphenolat in der Hitze bildet und hatte damit die Bedingungen ermittelt, die eine technische Darstellung

der Salicylsäure im Grossen ermöglichten. Die Umwandlung von Natriumphenolat unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat (s. o.) machte R. Schmitt ausfindig (B. **17**, R. 624).

Eigenschaften und Verhalten. Die Salicylsäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie schmeckt säuerlich süss. Sie löst sich in 400 Th. Wasser bei 15°, in 12 Th. Wasser bei 100°. In Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen für sich geht sie in *Salol* oder Salicylsäurephenylester und *Xanthon* (s. d.) über (A. **269**, 323). Durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung geht sie in normale Pimelinsäure (S. 30) über (B. **27**, 331). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie ist ein starkes Antisepticum, hemmt die Fäulniss und Gährung (Kolbe, J. pr. Ch. [2] **10**, 9) und findet in freier Form und als Natriumsalz therapeutische Verwendung (Gelenkrheumatismus).

Salicylate. **Natriumsalicylat** $HO.C_6H_4CO_2Na$, krystallinisches, unangenehm süss schmeckendes Pulver. Basisches Kalksalz $(OC_6H_4CO_2)Ca + H_2O$, sehr schwer löslich, fällt beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser und dient zur Trennung von m- und p-Oxybenzoësäure.

Ester, Aether und Aetherester. **Methylester** $HO.C_6H_4CO_2CH_3$, Sdep. 224°, spec. Gew. 1,197 (0°), Hauptbestandtheil des Wintergrünöls von *Gaultheria procumbens* (I, 119). **Dimethylätherester** $CH_3O.C_6H_4CO_2CH_3$, Sdep. 245°, aus dem Methylester mit CH_3J und alkoholischer Kalilauge. **Methylsalicylsäure** $CH_3O.C_6H_4CO_2H$, Schmp. 98°, entsteht aus dem Dimethylätherester durch Kochen mit Kalilauge (S. 214), zerfällt bei 200° in CO_2 und Anisol (S. 133).

Salicylsäurephenylester, *Salol* $HO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, Schmp. 43°, Sdep. 172° (12 mm), aus Salicylsäure beim Erhitzen für sich auf 200—220° unter H_2O- und CO_2-Abspaltung, aus Salicylsäure, Phenol und $POCl_3$, aus Polysalicylid durch Erhitzen mit Phenol, oder aus den Natriumsalzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosgen. Es wird als Antisepticum verwendet. Beim Erhitzen mit SO_4H_2 oder PCl_3 geht es in *Xanthon* (s. d.) oder Diphenylenketonoxyd über. **Natriumsalol** $NaO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in das Natriumsalz der bei 113° schmelzenden **Phenylsalicylsäure** $C_6H_5.O.C_6H_4CO_2H$ um, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. **Phenylthiosalicylsäure** $C_6H_5SC_6H_4CO_2H$, Schmp. 166° (A. **263**, 2), s. Thioxanthon.

Acetylsalicylsäure $CH_3CO.O.C_6H_4CO_2H$, Schmp. 118°.

Salicylsäurechlorid $HO.C_6H_4COCl$ ist nicht bekannt. PCl_5 wirkt zwar lebhaft auf Salicylsäure ein, allein das dabei entstehende Phosphoroxychlorid setzt sich unter Salzsäureentwicklung mit dem Phenolhydroxyl um:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OPOCl_2,\end{cases}$$

es entsteht: **o-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid**, Sdep. 168° (11 mm). Bei der weiteren Einwirkung von PCl_5 tauscht dieser Körper ein Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome aus und man erhält **o-Trichlormethylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid** $(Cl_2PO)O[2]C_6H_4[1]CCl_3$, Sdep. 178° (11 mm), das mit PCl_5 auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt **o-Chlorbenzotrichlorid** $Cl[2]C_6H_4[1]CCl_3$, Schmp. 30°, Sdep. 130° (11 mm) giebt

(A. **239**, 314). Aehnlich verhalten sich m- und p-Oxybenzoësäure, sowie m- und p-Kresotinsäure.

Ist dagegen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch die Methyl- oder Acetylgruppe ersetzt, so entstehen mit PCl_5 die Chloride: **Methylsalicylsäurechlorid** $CH_3O[2]C_6H_4[1]COCl$, Sdep. 254°, und **Acetylsalicylsäurechlorid** $CH_3CO_2[2]C_6H_4[1]COCl$, Schmp. 43°, Sdep. 135° (12 mm).

Führt man in die Salicylsäure zwei Chloratome oder zwei Nitrogruppen ein, die sich in op-Stellung zum Phenolhydroxyl begeben, so wird durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden negativen Substituenten Cl und NO_2 das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es bilden sich mit Phosphorpentachlorid die beiden freien Oxysäurechloride: [3,5]-**Dichlorsalicylsäurechlorid** $HO[2]C_6H_2[3,5]Cl_2[1]COCl$, Schmp. 79°, und [3,5]-**Dinitrosalicylsäurechlorid** $HO.C_6H_2(NO_2)_2.COCl$, Schmp. 70°. Der Einfluss negativer Substituenten neben der Phenolhydroxylgruppe macht sich in ähnlicher Weise geltend, wie bei der Esterificirung der [2,6]-substituirten Benzoësäuren (S. 188) unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure.

Salicylophosphorigsäuremonochlorid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COO\\ [2]O\end{matrix}\right\rangle PCl$, Schmp. 30°, Sdep. 167° (11 mm), entsteht in glatter Umsetzung bei der Einwirkung von PCl_3 auf Salicylsäure bei 70°. Es setzt sich unter Erwärmung mit PCl_5 um, wobei es in die Verbindung $POCl_2.OC_6H_4COCl$ übergeht (A. **239**, 301).

Salicylid oder **Tetrasalicylid** $\begin{matrix}O\,.\,C_6H_4.COO.C_6H_4.CO\\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots\\ CO.C_6H_4O.CO.C_6H_4O\end{matrix}$, Schmp, 260° und **Polysalicylid** $(C_7H_4O_2)x$, Schmp. 322—325°, bilden sich bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäure in Xylollösung. Die beiden Verbindungen werden durch kochendes Chloroform getrennt, mit dem das Tetrasalicylid eine in prachtvollen, quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung: **Salicylid-Chloroform** $(C_7H_4O_2)_4.2CHCl_3$ bildet, die 33 pct. Chloroform in loser Bindung als Krystall-Chloroform enthält und zur Darstellung von reinem *Chloroform* (I, 230) technisch verwendet wird (Anschütz, A. **273**, 94). Aehnlich verhält sich o-Kresotinsäure.

Salicylsäureamid $HO.C_6H_4CONH_2$, Schmp. 138° (B. **24**, 138). **Salicylsäurenitril** $HO.C_6H_4CN$, Schmp. 98°, aus Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2621; **27**, R. 134).

Substituirte Salicylsäuren. Von monosubstituirten Salicylsäuren entstehen die 5-Abkömmlinge am leichtesten, daneben die 3-Abkömmlinge, demnach von disubstituirten Salicylsäuren am leichtesten die 3,5-Abkömmlinge, bei denen die Substituenten in op-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. 5-**Chlor-**, 5-**Brom-**, 5-**Jod-**, 5-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 172°, 164° 196° und 228°. 3-**Chlor-**, 3-**Brom-**, 3-**Jod-** und 3-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 178°, 220°, 193° und 125°. 3,5-**Dichlor-**, 3,5-**Dibrom-**, 3,5-**Dijod-** und 3,5-**Dinitrosalicylsäure**, Schmp. 214°, 223°, 220—230° unter Zersetzung und 173°.

Ueber die Chloride der 3,5-Dichlor- und 3,5-Dinitrosalicylsäure siehe Salicylsäurechlorid.

m-Oxybenzoësäure $HO[1]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 200°, sublimirt unzersetzt. **p-Oxybenzoësäure** $HO[4]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 210° unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Phenol. Die beiden Säuren entstehen aus den entsprechenden Amido- und Halogenbenzoësäuren nach den Bildungsweisen 1) und 2) S. 213. Ueber die Bildung der p-Oxybenzoësäuren aus Phenol neben Salicylsäure nach den Bildungsweisen 7) und 8) s. S. 214. Die p-Oxybenzoësäure entsteht auch aus vielen Harzen beim

Schmelzen mit Kalihydrat. Ueber das Verhalten von m- und p-Oxybenzoësäure gegen PCl_5 s. Salicylsäurechlorid S. 216. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die drei Oxybenzoësäuren vgl. A. **261**, 236.

Anissäure, p-*Methoxybenzoësäure* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 185°, Sdep. 280°, ist mit der Benzoësäure und der Salicylsäure eine der am längsten bekannten Säuren, sie ist isomer mit dem Salicylsäuremethylester und den anderen Monomethylverbindungen der Oxybenzoësäuren überhaupt, sowie mit den Kresotinsäuren und den Oxyphenylessigsäuren. Von der Anissäure sind, da sie sehr leicht zugänglich ist, zahlreiche Umwandlungsproducte bekannt geworden. Sie entsteht durch Oxydation von *Anethol*, dem Hauptbestandtheil des Anisöls, und einigen anderen ätherischen Oele, die Anethol (s. d.) enthalten, mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch.

Geschichte Die Anissäure wurde 1839 von Cahours durch Oxydation von Anisöl entdeckt (A. **41**, 66). Kolbe betrachtete sie zuerst als Methoxylbenzoësäure, da sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in CO_2 und *Anisol* (S. 133) zerfällt. Saytzew fand 1863, dass die Anissäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine von der Salicylsäure verschiedene, mit ihr isomere Säure gab (A. **127**, 129), in der man später die p-Oxybenzoësäure erkannte. Ladenburg lehrte 1867 die Anissäure durch Verseifen des Dimethylätheresters der p-Oxybenzoësäure darstellen (A. **141**, 241).

Oxytoluylsäuren oder **Kresotinsäuren** $CH_3C_6H_3(OH)CO_2H$, die 10 theoretisch denkbaren sind bekannt (B. **16**, 1966). Sie sind isomer mit den drei Oxyphenylessigsäuren (S. 219), den drei Oxymethylbenzoësäuren oder Benzylalkoholcarbonsäuren und der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure. Sie wurden von den Toluylsäuren ausgehend nach den Bildungsweisen 1) und 2) erhalten, von Oxyaldehyden nach Bildungsweise 5), von den Kresolen nach Bildungsweisen 7) und 8) (S. 213, 214).

		Schmelzpunkt
3-, 4-, 5- und 6-**Methylhomosalicylsäure**	bei	163°, 177°, 151° und 168°.
2-, 4-, 5- und 6-**Methylhomo-m-oxybenzoës.**	„	183°, 206°, 208° und 172°.
2- und 3-**Methylhomo-p-oxybenzoës.**	„	177° und 172°.

Diejenigen Isomeren, in denen sich das Hydroxyl zum Carboxyl in Orthostellung befindet, werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie verhalten sich gegen PCl_5, PCl_3, $POCl_3$ ähnlich wie Salicylsäure. Die 3-Methyl-homosalicylsäure giebt ein dem Salicylid-Chloroform (S. 217) entsprechendes o-**Homosalicylid-** oder o-**Kresotid-Chloroform** (A. **273**, 88). Die 5-Methylhomo-m-oxybenzoësäure wurde synthetisch aus Acetonoxalester (I, 471) mit Barytwasser erhalten (B. **22**, 3271), giebt beim Nitriren die **Nitrococcussäure** oder 2,4,6-*Trinitro*-m-*oxy*-m-*toluylsäure*, Schmp. 180°, die durch Oxydation der *Carminsäure* (s. d.), des Farbstoffes der rohen Cochenille, entsteht (B. **26**, 2648).

o- und p-**Oxymesitylensäure** $HO.C_6H_2(CH_3)_2CO_2H$, Schmp. 179° und 223° (A. **206**, 197).

Di- und **Trimethyloxybenzoësäuren** (B. **21**, 884) und **Aethylmethyloxybenzoësäuren** (A. **195**, 284) sind ebenfalls bekannt geworden. Durch Schmelzen von Carvacrol und Thymol (S. 132) mit Kali entstehen die entsprechenden Isopropyloxybenzoësäuren die **Thymo-** und die **Iso-oxycuminsäure**, Schmp. 142° und 94° (B. **19**, 3307).

An die alkylsubstituirten Oxybenzoësäuren schliessen sich die **Oxyphenylfettsäuren**; sie entstehen 1) aus den entsprechenden Amidophenylfettsäuren durch Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser; 2) aus den Oxybenzylcyaniden durch Verseifung. Die o-Oxysäuren, bei denen sich die Phenolhydroxylgruppe in γ- oder δ-Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sind im Gegensatz zu den entsprechenden o-Amidofettsäuren (S. 206) existenzfähig, aber sie spalten beim Erhitzen Wasser ab und bilden γ- und δ-Lactone (I, 328, 340, 341).

Oxyphenylessigsäuren $HO.C_6H_4CH_2CO_2H$ sind isomer mit den 10 Oxytoluylsäuren (s. d.), den 3 Oxymethylbenzoësäuren und den Mandelsäuren. Die o-Oxyphenylessigsäure, die zu dem Oxindol (S. 206) und dem Isatin (s. d.) in naher Beziehung steht, entsteht auch aus der o-Oxymandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton (s. u.) über. Die p-Oxyphenylessigsäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Spaltung der Eiweisskörper (I, 560), sowie des im weissen Senfsamen vorkommenden *Sinalbins* (B. **22**, 2137).

o-, m-, p-**Oxyphenylessigsäure** schmelzen bei 137°, 129° und 148°.
m- und p-**Oxyphenylacetonitril** Schmp. 52° und 69° (B. **22**, 2139).

Oxyphenylpropionsäuren. Von den sechs theoretisch möglichen sind vier bekannt:

Phloretinsäure, **p-Oxyhydratropasäure** $HO.[4]C_6H_4[1]CH\langle^{CO_2H}_{CH_3}$, Schmp. 129°, entsteht neben Phloroglucin durch Spaltung von *Phloretin*, dem Phloroglucinester der Phloretinsäure, mit Kalilauge. Synthetisch ist sie aus p-Amidohydrozimmtsäure (S. 206) erhalten worden. Eisenchlorid färbt ihre Lösung grün. Mit Baryt erhitzt giebt sie Aethylphenol, mit KOH verschmolzen p-Oxybenzoësäure.

Phloretin, Monophloretinsäurephloroglucinester $(HO)_2C_6H_3OCO.CH(CH_3)C_6H_4OH$, Schmp. 254° (B. **27**, 1631, 2686) s. *Phlorizin*.

Hydrocumarsäuren oder β-**Oxyphenylpropionsäuren** $HO.C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$ entstehen aus den entsprechenden Cumarsäuren, den Oxyzimmtsäuren oder β-Oxyphenylacrylsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

o-**Hydrocumarsäure** oder **Melilotsäure**, Schmp. 81°, findet sich in freiem Zustand und verbunden mit Cumarin, dem o-Oxyzimmtsäurelacton, aus dem sie auch durch Reduction erhalten werden kann, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton, das Hydrocumarin, über. Mit Kalihydrat geschmolzen ergiebt sie Salicylsäure.

m- und p-**Hydrocumarsäure** schmelzen bei 111° und 128°. Die p-Hydrocumarsäure entsteht auch durch Fäulniss von Tyrosin.

γ- und δ-**Lactone der** o-**Oxyphenylfettsäuren** entstehen durch Destillation dieser Säuren, sie entsprechen den S. 206 beschriebenen γ- und δ-Lactamen.

o-Oxyphenylessigsäurelacton $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CO\\ [2]O\text{——}\end{matrix}\right.$, Schmp. 49°, Sdep. 236° (B. **17**, 975).

Hydrocumarin, β-**o-Oxyphenylpropionsäurelacton** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2CO\\ [2]O\text{————}\end{matrix}\right.$, Schmp. 25°, Sdep. 272°, geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über durch deren Destillation es entsteht.

4b. Dioxymonocarbonsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen wie die aromatischen Monooxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppe lässt sich noch leichter in die Dioxybenzole als in die Monoxybenzole einführen, schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumcarbonat auf 100° oder 130° (B. **18**, 3202; **19**, 2318). Beim Erhitzen zerfallen die Dioxybenzoësäuren in CO_2 und Dioxybenzole.

Dioxybenzoësäuren. Die sechs denkbaren Isomeren sind bekannt. Die wichtigse Dioxybenzoësäure ist die

Protocatechusäure, 3,4-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CO_2H + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 199° und zersetzt sich in Brenzcatechin und Kohlensäure. Sie findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum.* Sie ist aus vielen Triderivaten des Benzols, die zu einer Seitenkette in 3,4-Stellung substituirende Gruppen enthalten, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden, z. B. aus den betreffenden Brom- und Jod-p-oxybenzoësäuren, p- und m-Kresolsulfosäuren, Sulfo-p- und Sulfo-m-oxybenzoësäuren, aus Eugenol, Piperinsäure (vgl. auch Piperonylsäure S. 221) u. a. m. Auch aus verschiedenen Harzen, wie Benzoë, Asa foetida, Myrrha und besonders aus Kino entsteht sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Aetznatron; aus dem letzteren Harz kann sie so leicht in grösserer Menge gewonnen werden (A. **177**, 188). Vgl. w. u. Phloroglucinäther der Protocatechusäure.

Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Chinasäurelösung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonatlösung auf 140°, so entstehen die beiden möglichen Brenzcatechinmonocarbonsäuren.

Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C_6H_3.C$, B. **14**, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit wässeriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gewöhnlichen Gerbsäure sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird. Mit p-Oxybenzoësäure bildet sie in aequimolekularen Verhältnissen eine Verbindung (A. **184**, 276; **280**, 18).

Phenoläther der Protocatechusäure sind:

$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]H\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OCH_3\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{matrix}\right\rangle CH_3$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [3]OCH_2\\ [4]OCH_2\end{matrix}\right.$
Vanillinsäure	Isovanillinsre.	Veratrumsre.	Piperonylsäure	Aethylenprotocatechusäure.

Diese Alkyl- und Alkylenäthersäuren entstehen aus Protocatechusäure durch Behandlung mit CH_3J, C_2H_5J, CH_2J_2 und $CH_2Br.CH_2Br$ und Kalilauge, sowie durch Oxydation der entsprechenden Aether des Protocatechualdehydes. Man gewinnt aus ihnen, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Protocatechusäure zurück, wobei die Dimethyläthersäure zunächst die beiden Monomethyläthersäuren giebt, der Methylenäther aber, die Piperonylsäure, neben Protocatechusäure Kohlenstoff abscheidet:

$$CO_2H.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 = CO_2H.C_6H_3{<}^{OH}_{OH} + C.$$

Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Alkyläthersäuren in CO_2 und die Alkylbrenzcatechinäther.

Vanillinsäure, m-*Methyl-protocatechusäure*, Schmp. 211°, sublimirt. Sie entsteht auch durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (S. 212), also auch von Coniferin, ferner durch Spaltung der **Acetvanillinsäure**, Schmp. 142°, dem Oxydationsproduct von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acethomovanillinsäure mit MnO_4K. Nitril, Schmp. 87° (B. **24**, 3654).

Isovanillinsäure, p-*Methyl-protocatechusäure*, Schmp. 250°, wurde zuerst aus der Hemipinsäure (S. 235), oder 4,5-Dimethyloxy-o-phtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

Veratrumsäure, 3,4-*Dimethyloxybenzoësäure*, Schmp. 179°, kommt zugleich mit dem Alkaloïd *Veratrin* in dem Sabadillsamen von *Veratrum Sabadilla* vor.

Diaethylprotocatechusäure, Schmp. 149°.

Piperonylsäure, *Methylenprotocatechusäure*, Schmp. 228°, ist auch durch Oxydation der aus dem Safrol zunächst entstehenden α-Homopiperonylsäure erhalten worden, sowie aus Piperonal und Protocatechusäure (s. d.). Zerfall beim Erhitzen mit Salzsäure (s. o.). Nitril, Schmp. 95° (B. **24**, 3656).

Aethylenprotocatechusäure, Schmp. 133°.

Phloroglucinäther der Protocatechusäure sind vielleicht einige Pflanzenstoffe, die mit Kalihydrat verschmolzen in Phloroglucin (S. 153) und Protocatechusäure zerfallen: **Luteolin** $C_{12}H_8O_5 + 1^1/_2H_2O$ (?), gelbe Krystalle, kommt im *Wau* vor, der aus *Reseda luteola* bereitet wird und sich mit Eisenchlorid grün färbt; ferner die zu den *Gerbstoffen* gerechneten Pflanzenstoffe: **Catechin** $C_{18}H_{18}O_8$ (?), aus Catechu, und **Maclurin** oder **Moringagerbsäure** $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, aus Gelbholz, *Morus tinctoria*.

Brenzcatechin-o-carbonsäure, 2,3-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 199°, zerfällt leicht in CO_2 und Brenzcatechin, aus dem sie neben Protochatechusäure mit Ammoniumcarbonat entsteht (A. **220**, 116). Auch aus 3-Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kali.

Resorcinmonocarbonsäuren. Von den dreien entsteht die sym. Dioxybenzoësäure aus sym. Disulfobenzoësäure (S. 208) mit Kali, die beiden anderen aus Resorcin mit Ammoniumdicarbonat- oder Kaliumdicarbonatlösung (B 18, 1985; **13**, 2379).

Die α-Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die β-Verbindung dunkelroth, die γ-Verbindung blauviolett.

α-Resorcylsäure, 3,5-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H + 1^1/_2H_2O$ schmilzt bei 233°. Sie bildet mit Schwefelsäure erhitzt: *Anthrachryson* (s. d).

β-Resorcylsäure, 2,4-*Dioxybenzoësäure* $+ 3H_2O$ schmilzt wasserfrei

bei 213°. Mit Chlor in Eisessig behandelt geht sie in Hexachlor-m-diketo-R-hexen über (B. **25**, 2687). Nitril, Schmp. 175°. **γ-Resorcylsäure**, 2,6-*Dioxybenzoësäure* schmilzt unter Spaltung in CO_2 und Resorcin bei 148—167°.

Gentisinsäure, *Hydrochinoncarbonsäure,* 2,5-*Dioxybenzoësäure,* Schmp. 200°, zerfällt bei 215° in CO_2 und Hydrochinon. Sie ist zuerst aus *Gentisin* (s. d.), einem Xanthonderivat, durch Schmelzen mit Kali neben Phloroglucin erhalten worden. Sie entsteht auch aus Hydrochinon, aus Gentisinaldehyd (S. 212) (B. **14**, 1988) und aus 5-Brom-, 5-Jod-, 5-Amido-salicylsäure. Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt und in CO_2 und Chinon zerlegt (B. **18**, 3499).

Dioxytoluylsäuren $(HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H$ sind mit den Dioxyphenylessigsäuren isomer. Von den bekannten Dioxytoluylsäuren ist die Orsellinsäure zu erwähnen:

Orsellinsäure, 2,6-*Dioxy*-p-*toluylsäure* schmilzt bei 176° unter Zerfall in CO_2 und Orcin (S. 149). Sie entsteht aus der Orsellsäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser und aus Erythrin mit Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

Orsellsäure, Diorsellinsäure oder Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$, Schmp. 153°, ein ätherartiges Anhydrid der Orsellinsäure $(HO)_2.C_6H_2(CH_3).CO.OC_6H_2(OH)(CH_3)CO_2H$ (?), findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Roccella* und *Lecanora.* Sie geht durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über.

Erythrin oder **Erythrinsäure** $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2H_2O$ ist Diorsellinsäure-erythritester. Es findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis,* welche zur Orseillefabrication dient, und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und **Pikroerythrin** $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$, das sich beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit (I, 500), CO_2 und Orcin (S. 149) spaltet:

$$\text{Erythrin } C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = (HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H + C_{12}H_{16}O_7 \text{ Pikroerithrin}$$
$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = (HO)_2C_6H_3CH_3 + CO_2 + C_4H_6(OH)_4 \text{ Erythrit.}$$

Everninsäure $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2CO_2H$ (?), Schmp. 157° entsteht neben Orsellinsäure aus der in der Flechte *Evernia prunastris* vorkommenden Evernsäure beim Kochen mit Baryt. Sie wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Dioxydurylsäure, *Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure* $(HO)_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$ schmilzt rasch erhitzt bei 210°, entsteht durch Reduction aus:

Durylsäurechinon, *Pseudocumolchinoncarbonsäure* $O_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$. Sie zersetzt sich bei 130° und wird aus Diamidodurylsäure durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhalten (A. **237**, 11).

Dioxyphenylfettsäuren. Zu diesen gehören einige Dioxyphenylessigsäuren und Dioxyphenylpropionsäuren.

α-Homoprotocatechusäure und ihre Aethersäuren haben dieselbe Stellung der substituirenden Gruppen, wie die Protocatechusäure und deren Aethersäuren:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}\!\!>CH_2$$

α-Homoprotocatechusäure, Schmp. 127° — α-Homovanillinsäure, Schmp. 142° — α-Homopiperonylsänre, Schmp. 127°.

Die Acet-α-homovanillinsäure und die α-Homopiperonylsäure entstehen bei gemässigter Oxydation von Aceteugenol (s. d.) und Safrol (s. d.) mit MnO_4K. Aus der bei 140° schmelzenden Acet-α-homovanillinsäure wird durch Natronlauge die α-Homovanillinsäure und daraus mit Salzsäure bei 180° die α-Homoprotocatechusäure erhalten (B. **10**, 207; **24**, 2882).

Sym. **Dioxyphenylessigsäure** $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2H + H_2O$, Schmp. 54°, entsteht durch Alkalien aus **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester** $(CO_2C_2H_5)_2C_6H[3,5](OH)_2[1]CH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 98°, dem Condensationsproduct von Acetondicarbonsäureester mit Natrium. Beim Erhitzen ihres Silbersalzes bildet sich Orcin.

Hydrokaffeesäure oder β-3,4-*Dioxyphenylpropionsäure* entspricht, wie die α-Homoprotocatechusäure, in der Stellung der substituirenden Gruppen der Protocatechusäure:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OCH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}>CH_2$
Hydrokaffeedimethyläthersäure, Schmp. 96°	Hydroferulasäure, Schmp. 89°	Hydroisoferulasäure, Schmp. 164°	Hydrokaffeemethylenäthersäure, Schmp. 84°.

Die Hydrokaffeesäure selbst und ihre Aethersäuren entstehen aus der entsprechenden [3,4]-Dioxyzimmtsäure oder Kaffeesäure und ihren Derivaten der Ferula- und Isoferulasäure durch Reduction mit Natriumamalgam (B. **11**, 650; **13**, 758), die Methylenäthersäure auch durch Oxydation der β-Hydropiperinsäure (s. d.) (B. **20**, 421). Die Hydrokaffeesäure färbt sich mit Eisenchlorid wie die Protocatechusäure (S. 220).

Hydroumbellsäure, β-2,4-*Dioxyphenylpropionsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3CH_2CH_2CO_2H$ zersetzt sich bei 110°. Sie entsteht aus Umbelliferon, dem δ-Lacton der [2,4]-Dioxyzimmtsäure mit Natriumamalgam; sie wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

4c. Trioxybenzoësäuren $(HO)_3C_6H_2CO_2H$. Von den sechs theoretisch möglichen Isomeren sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

Gallussäure $(HO)_3[3,4,5]C_6H_2CO_2H + H_2O$. Sie schmilzt und zersetzt sich gegen 220° in CO_2 und Pyrogallol. Sie findet sich in freiem Zustand im *Thee*, in *Divi-divi*, den Früchten von *Caesalpina coriaria*, in der Granatwurzeln und vielen anderen Pflanzen. Man gewinnt sie aus der gewöhnlichen Gerbsäure, dem *Tannin*, durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus der Brom-s-m-dioxybenzoësäure und Bromprotocatechusäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht. Eisenchlorid fällt aus ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Die Alkalisalze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure geht sie in *Rufigallussäure* (s. d.), ein Anthracenderivat, über. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Jod entsteht *Ellagsäure* (s. d.), wahrscheinlich ein Fluorenderivat. In alkalischer Lösung wird die Gallussäure in *Galloflavin*

(s. d.), einen gelben Farbstoff der Xanthongruppe, übergeführt. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird sie aufgespalten zu Isotrichlorglycerinsäure oder Trichlorbrenztraubensäure (I, 364; II, 28).

Basisch gallussaures Wismuth $(HO)_3.C_6H_2CO_2Bi(OH)_2$ findet unter dem Namen *Dermatol* als geruchloses Trockenantisepticum Verwendung.

Gallussäureaethylester $(HO)_3C_6H_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 141°, wasserfrei. **Trimethyl-** und **Triaethylgallusäthersäure** $(R'O)_3C_6H_2CO_2H$, Schmp. 168° und 112°. **Methylenmethylgallusäthersäure, Myristicinsäure** $(CH_3O)(CH_2O_2).C_6H_2CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 130—135° (B. **24**, 3821). **Triacetylgallussäure** schmilzt bei 170° unter Zersetzung. **Gallussäureanilid**, *Gallanol*, hat als Arzneimittel Verwendung gefunden, ebenso **Dibromgallussäure**, *Gallobromol*, Schmp. 140°.

Pyrogallolcarbonsäure $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2CO_2H + {}^1/_3H_2O$ entsteht aus Pyrogallol (S. 152) durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (B. **18**, 3205). Sie zersetzt sich bei 195—200° und sublimirt im Kohlensäurestrom unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. **Triaethyläthersäure** $(C_2H_5O)_3C_6H_2CO_2H$, Schmp. 105°, entsteht durch Oxydation von Triaethyldaphnetinsäure (s. d.).

Phloroglucincarbonsäure $(HO)_3[2,4,6]C_6H_2CO_2H + H_2O$ zerfällt schon gegen 100° in CO_2 und Phloroglucin (S. 153), aus dem sie durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entsteht (B. **18**, 1323).

Triaethyloxyhydrochinonäthersäure $(C_2H_5O)_3[2,4,5]C_6H_2CO_2H$, Schmp. 134°, aus α- oder β-Aesculetintriaethyläthersäure mit MnO_4K (B. **16**, 2113).

Asaronsäure und Syringasäure (S. 213) sind Methyläthersäuren, die sich von Trioxybenzoësäuren ableiten.

Iridinsäure, *α-Homodimethylgallusäthersäure* $(CH_3O)_2(HO)[3,4,5]C_6H_2CH_2CO_2H$, Schmp. 118°, entsteht aus Irigenin durch Spaltung mit Barythydrat neben Ameisensäure und Iretol (B. **26**, 2015).

Anhang: **Gerbsäuren.** Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb zusammenziehend schmecken, durch Eisenoxydulsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden, daher zur Tintebereitung dienen, Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten eine Verbindung unter Bildung von Leder eingehen. Durch Bleiacetat werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin (S. 153). Dagegen scheint die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin, Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ findet sich in grosser Menge, gegen 50 pct., in den Galläpfeln, pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insekten; ferner im Sumach, *Rhus coriaria*,

im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen mit $POCl_3$ auf 130° oder durch Kochen mit Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über:

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5.$$

Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (B. **17**, 1478).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin.

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze, wie Kochsalz, gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

Pentaacetyl-verbindung $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$ zersetzt sich bei 210°, unter Bildung von Pyrogallol (S. 152).

Ueber **Gallylgallussäure** $C_{14}H_{10}O_9$, eine Ketongerbsäure, die ein Oxim und Phenylhydrazon bildet, s. B. **22**, R. 754; **23**, R. 24.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera.* Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu.* Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (vgl. S. 220). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $C_{21}H_{20}O_9$ enthalten, welches mit $5H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Moringagerbsäure, Maclurin $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ findet sich im Gelbholz, *Morus tinctoria,* welchem sie, zugleich mit Morin, durch heisses Wasser entzogen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin (S. 221) als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin. Das Morin $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$ (s. o.) zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt, bildet es β-Resorcylsäure.

Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch

Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (s. d.) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure (S. 220).

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde, neben *Gallussäure*, *Ellagsäure* (S. 223), *Quercit* (s. d.) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth oder Eichenphlobaphen $C_{38}H_{26}O_{17}$ (?) verwandelt.

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Zucker und Chinaroth, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusänre und Essigsäure zerfällt.

2. Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

1. Zwei- und dreiwerthige aromatische Alkohole.

Xylylenalkohole $C_6H_4(CH_2OH)_2$ werden aus den isomeren Xylylenchloriden und Xylylenbromiden durch Kochen mit Sodalösung erhalten; die o-Verbindung, der **Phtalylalkohol**, auch aus *Phtalylchlorid* durch Reduction in Eisessig mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam (B. **12**, 646).

1,2-Phtalylalkohol Schmp. 62°; Dichlorid Schmp. 55°; Dibromid Schmp. 95°.
1,3-Xylylenalkohol „ 46°; Dichlorid „ 34°; Dibromid „ 77°.
1,4-Xylylenalkohol „ 112°; Dichlorid „ 100°; Dibromid „ 143°.

Die Unterschiede der Schmp. von o- und p-Reihe betragen 45—50°, von der m- und p-Reihe 66°. Die drei Chloride sind auch durch Erhitzen der Xylole mit PCl_5 auf 150° erhalten worden (B. **19**, R. 24), die Bromide durch Brom auf siedende Xylole (B. **18**, 1281) oder auf Xylole im Sonnenlicht (B. **18**, 1278). **Tetrachlorxylylenoxyd** $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, Schmp. 218° (A. **238**, 331). **o-Xylylensulfid** $C_6H_4(CH_2)_2S$ (B. **17**, 1824).

o-Xylylendiamin $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$, flüssig, entsteht aus o-Xylylenbromid mittelst Phtalimidkalium (B. **21**, 578), sowie durch Reduction von Phtalazin (S. 227). Durch Erhitzen seines Chlorhydrates liefert es:

o-Xylylenimin, *Dihydroisoindol* $C_6H_4(CH_2)_2NH$, Sdep. 213°, das auch durch Reduction von Chlorphtalazin (s. d.) entsteht (B. **26**, 2212).

Pseudocumenylglycol $CH_3[1]C_6H_3[2,4][CH_2OH)_2$, Schmp. 77° (B. **19**, 867).

Mesitylenglycol $CH_3[1]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$, Sdep. 190° (20 mm).

ω_2-Diamidomesitylen $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$, Sdep. 268° (B. **25**, 3017).

Mesitylenglycerin, *Mesicerin* $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$, dicke Flüssigkeit (B. **16**, 2509).

p-Di-α-oxaethylbenzol $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$, flüssig, aus p-Diacetylbenzol (B. **27**, 2527).

Der Natur der Sache nach leiten sich von den zweiwerthigen aromatischen Alkoholen mit den Hydroxylen an zwei Seitenketten neun Klassen von Oxydationsproducten ab, wie von den aliphatischen Glycolen (I, 286).

2. Aldehydalkohole. Hier wäre das Reductionsproduct des Phtalids, das syrupöse, in Wasser lösliche **Hydrophtalid** $C_6H_4\{[1]CH_2>O, [2]CH-OH\}$, und des Dimethylphtalids, das bei 89° schmelzende **Dimethylhydrophtalid** $C_6H_4\{[1]CH(OH)>O, [2]C(CH_3)_2\}$ zu nennen (A. **248**, 61).

3. Aromatische Dialdehyde.

Phtalsäurealdehyde $C_6H_4(CHO)_2$. Diese den drei Phtalsäuren entsprechenden Aldehyde entstehen aus Xylylentetrachloriden, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (S. **174**), schon beim Erhitzen mit Wasser. Das o-Xylylentetrachlorid oder besser o-Xylylentetrabromid giebt mit Hydrazin: *Phtalazin* $C_6H_4\{CH:N, CH:N\}$ (B. **28**, 1830).

o-**Phtalaldehyd** Schmp. 52°; Dioxim Schmp. 245° (B. **20**, 509).
Isophtalaldehyd „ 89°; Dioxim „ 180° (B. **20**, 2005).
Terephtalaldehyd „ 114°; Dioxim „ 200° (B. **16**, 2995).

Die den Aldehyden entsprechenden o-, m-, p-Xylylentetrachlorid $C_6H_4(CHCl_2)_2$ wurden durch Erhitzen der drei Xylole mit PCl_5 auf **150—190°** erhalten: o-Verb. Schmp. 89°, Sdep. 273°; m-Verb. Sdep. 273°; p-Verb. Schmp. 93°. ω-Tetrabrom-o-xylol, Schmp. 116° (B. **28**, 1830).

Oxydialdehyde entstehen bei der Reimer'schen Reaction (S. 210) neben Oxymonaldehyden und aus diesen.

Thymoldialdehyd $HO.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, Schmp. 79° (B. **16**, 2104).
Resorcendialdehyd $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$, Schmp. 127° (B. **10**, 2212).
α- u. β-**Orcendialdehyd** $(HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, Schmp. 118° und 168° (B. **12**, 1003).
α- u. β-**Oxyisophtalaldehyd** $(HO)[4]C_6H_3(CHO)_2$ und $(HO)[2]C_6H_3(CHO)_2$, Schmp. 108° und 88° (B. **15**, 2022).

4. Di- und Triketone. p-**Diacetylbenzol** $C_6H_4[1,4](COCH_3)_2$, Schmp. 114°, aus Terephtalyldimalonsäureeester mit verdünnter SO_4H_2 (s. p-Di-α-oxaethylbenzol S. 226) (B. **27**, 2527). **Diaethylterephtalyl** $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ (B. **19**, 1850). **Triacetylbenzol** $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$, Schmp. 163°, aus Formylaceton (I, 313; II, 25).

5. Alkoholcarbonsäuren.

Oxymethylbenzoësäuren, Carbinolbenzoësäuren. Die drei der Theorie nach denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie sind isomer mit der Mandelsäure und den Oxytoluylsäuren. Die o-Oxymethylbenzoësäure geht leicht in das entsprechende γ-Lacton, das sog. Phtalid, über. Das Phtalid und das Mekonin sind die ersten Lactone, mit denen die organische Chemie bereichert wurde.

o-**Oxymethylbenzoësäure,** *Benzylalkohol*-o-*carbonsre* $C_6H_4\{[1]CO_2H, [2]CH_2OH\}$ schmilzt bei 120° unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phtalid, aus dem sie durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen mit Mineralsäuren erhalten wird.

Phtalid, o-*Oxymethylbenzoësäurelacton* $C_6H_4\{[1]CO, [2]CH_2\}>O$, Schmp. 83°, Sdep. 290°. Das Phtalid ist zuerst aus der o-Phtalsäure erhalten worden. Es entsteht 1) aus o-Oxymethylbenzoësäure schon

beim Stehen mit Wasser (B. **25**, 524) und beim Erhitzen, 2) aus Phtalidchlorid durch Reduction mit Zink und Salzsäure (B. **10**, 1445), 3) aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig (B. **17**, 2178), 4) aus o-Toluylsäure mit Brom bei 130—140°, 5) aus sym. Xylylendichlorid (S. 226) beim Kochen mit Bleinitratlösung. Man stellt es dar 6) durch Zerlegung des aus Phtalimid gewonnenen Nitrosophtalimidins (s. u.) mit Kalilauge (A. **247**, 291) oder 7) aus o-Cyanbenzylchlorid in Eisessig mit HCl bei 100° (B. **25**, 3021).

Von Kaliumpermanganat wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Hydrophtalid (S. 226) nnd durch Jodwasserstoffsäure zu Toluylsäure reducirt. Siehe auch Phtalaldehydsäure (S. 230), Phtalsäure und ω-Cyan-o-toluylsäure S. 238.

Phenylhydrazin addirt sich an Phtalid: $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (B. **26**, 1273).

Von der o-Oxymethylbenzoësäure leiten sich zahlreiche Derivate ab, die theilweise wie die Säure selbst in heterocyclische Verbindungen übergehen können.

o-Chlormethylbenzoësäure $Cl.CH_2[2]C_6H_4CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Ihr Aethylester entsteht aus ihrem Chlorid mit absolutem Alkohol. Er siedet bei 141° (12 mm) und auch unzersetzt bei 245° (760 mm).

o-Chlormethylbenzoylchlorid, Phtalidchlorid $ClCH_2[2]C_6H_4COCl$, Sdep. 135° (12 mm) entsteht aus Phtalid mit PCl_5 bei 55—60°.

o-Chlormethylbenzamid $ClCH_2[2]C_6H_4CONH_2$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung (s. Pseudophtalimidin w. u.). Es entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine ätherische Phtalidchloridlösung und aus seinem Nitril mit conc. Schwefelsäure. **o-Chlormethylbenzanilid** $Cl.CH_2[2]C_6H_4CONHC_6H_5$, Schmp. 115°.

o-Chlormethylbenzonitril, o-Cyanbenzylchlorid $Cl.CH_2[2]C_6H_4CN$, Schmp. 252°, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Tolunitril (S. 193) (B. **20**, 2222). Der entsprechende **o-Cyanbenzylalkohol** ist nur in Form von Aethern bekannt (B. **25**, 3018).

Phtalimidin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$, Schmp. 150°, Sdep. 337°, entsteht aus Phtalid beim Erhitzen im Ammoniakstrom, aus Phalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (A. **247**, 291), aus o-Cyanbenzylamin mit salpetriger Säure und aus Phtalidchlorid mit Alkohol und Ammoniak. **Nitrosophtalimidin** $C_8H_6ON.NO$, Schmp. 156°. **Pseudophtalimidin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}NH\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$ Oel, das in Berührung mit Wasser in Phtalid und Ammoniak umgewandelt wird. Sein Chlorhydrat entsteht aus o-Chlormethylbenzamid beim Erhitzen auf 130—140°.

Phtalidanil, *Phenylphtalimidin* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5$, Schmp. 160°, entsteht aus Phtalid mit Anilin bei 200—220°, aus Phtalanil durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus o-Chlormethylbenzamid bei der Destillation unter vermindertem Druck.

o-Cyanbenzylamin $NH_2.CH_2[2]C_6H_4CN$, farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel, das aus o-Cyanbenzylchlorid mittelst Phtalimidkalium (I, 162) gewonnen wurde (B. **20**, 2233).

Thiophtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle S$, Schmp. 60° (A. **257**, 298) und **Selenophtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle Se$, Schmp. 58° (B. **24**, 2569).

Im Benzolrest substituirte Phtalide sind ebenfalls bekannt, sie wurden meist aus substituirten o-Phtalsäuren erhalten; erwähnt sei:

p-Nitrophtalid $NO_2C_6H_3\{{[1]CO \atop [2]CH_2}>O$, Schmp. 135°, das aus α-Nitronaphtalin mit CrO_3 und Eisessig entsteht (A. **202**, 219).

p-Oxyphtalid $HO.C_6H_3\{{[1]CO \atop [2]CH_2}>O$, Schmp. 222° (A. **233**, 235), aus p-Oxy-o-phtalsäure.

Mekonin, 5,6-*Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\{{[1]CO \atop [2]CH_2}>O$, Schmp. 102°, ist das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen Mekonsäure; der Name ist von μήκων, Mohn, abgeleitet. Das Mekonin findet sich fertig gebildet im Opium, in dem es Couerbe 1832 entdeckte, und entsteht auch aus *Narcotin* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (Wöhler und Liebig 1832). Es entsteht aus der Opiansäure (S. 231), der Aldehydsäure, die sich zu ihm wie Phtalaldehydsäure zu Phtalid verhält, durch Natriumamalgam und Fällen mit Säuren: es ist das zuerst bekannt gewordene Lacton.

$C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CH_2}>O$	$C_6H_4\{{[1]CHO \atop [2]CO_2H}$	$(CH_3O)_2C_6H_2\{{CO \atop CH_2}>O$	$(CH_3O)_2C_6H_2\{{CHO \atop CO_2H}$
Phtalid	Phtalaldehydsäure	Mekonin	Opiansäure.

ψ-Mekonin, 3,4-*Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2\{{[1]CO \atop [2]CH_2}>O$, Schmp. 132°, aus Hemipinimid wie Phtalid aus Phtalimid (B. **20**, 884).

o-α-Oxyaethylbenzoësäurelacton $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CH—CH_3}>O$ siedet bei 275°. Es entsteht durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232).

Dimethylphtalid, o-*β-Oxyisopropylbenzoësäurelacton* $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]C(CH_3)_2}>O$, Schmp. 67°, Sdep. 270°, wurde aus Phtalsäureanhydrid durch Einwirkung von Zinkstaub und Methyljodid erhalten (A. **248**, 57).

m-Oxymethylbenzoësäure ist nur in Form ihres Alkoholanhydrids $O[CH_2[3]C_6H_4COOH]_2$, Schmp. 180°, bekannt, das aus dem **m-Cyanbenzylchlorid** $Cl.CH_2[3]C_6H_4CN$, Schmp. 67°, Sdep. 259°, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf m-Tolunitril (S. 193), entsteht. **ω-Chlor-m-toluylsäure**, Schmp. 135°, Amid Schmp. 124°, **m-Benzylamincarbonsäure** $NH_2.CH_2[3]C_6H_4.CO_2H$, Schmp. 216°.

p-Oxymethylbenzoësäure $HO.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 181°, entsteht 1) aus **p-Carbinolbromidbenzoësäure** $Br.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$ (A. **162**, 342), 2) aus Terephtalaldehyd mit conc. Natronlauge (A. **231**, 372). **p-Cyanbenzylalkohol** $HOCH_2[4]C_6H_4CN$, Schmp. 133°, aus **p-Cyanbenzylchlorid**, Schmp. 79°, Sdep. 263°, mit CO_3K_2. **p-Chlormethylbenzamid** $CH_2Cl[4]C_6H_4CONH_2$, Schmp. 173°. **p-Chlormethylbenzoësäure** $CH_2Cl[4]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 199° (B. **24**, 2416).

m- und p-Oxyisopropylbenzoësäure $(CH_3)_2C(OH).C_6H_4CO_2H$, Schmp. 123° und Schmp. 155°, entstehen aus m-Isocymol (A. **275**, 159) und aus Cymol, letztere auch aus Cuminsäure (S. 186) durch Oxydation mit MnO_4K. Die von der p-Säure sich ableitende 3-Amido-4-oxyisopropylbenzoësäure geht mit Carbonsäureanhydriden in sog. *Cumazonsäuren* (s. d.) über.

6. Aldehydsäuren. Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Aldehydcarbonsäuren sind die o-Phtalaldehydsäure und die 5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure oder Opiansäure. In den Phtalaldehydsäuren steht die Aldehydogruppe in γ-Stellung zur Carboxylgruppe. Wie die aliphatischen γ-Ketonsäuren, die Laevulinsäuren (I, 373), bilden die Phtalaldehydsäuren Monoacetylderivate, deren

Existenz und Verhalten mehr für die γ-Oxylactonformel (Liebermann, B. **19**, 765, 2288), als die Carbonsäureformel solcher Säuren spricht:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2CO.CH_3 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \quad\quad >O \\ CH_2-C<^{OH}_{CH_3} \end{array} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H \\ [2]CHO\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ \quad >O \\ [2]CH.OH\end{cases}$$

Laevulinsäure — o-Phtalaldehydsäure.

Von der Opiansäure sind zwei Reihen von Estern bekannt geworden, deren Verschiedenheit darauf zurückgeführt wird, dass die eine Reihe die Carbonsäureester, die andere Reihe die γ-Oxylactonester der Opiansäure darstellt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Oximanhydride der Phtalaldehydsäure und der Opiansäure, die sich beim Erwärmen unter beträchtlicher Wärmeabgabe in die entsprechenden Phtalimide (S. 235) umlagern, wobei die Phtalaldehydoximanhydridsäure zunächst in o-Cyanbenzoësäure übergeht, aus der beim Schmelzen das Phtalimid entsteht. Die Ermittelung der Verbrennungswärme von Opianoximsäureanhydrid und Hemipinimid hat gezeigt, dass die bei der Umlagerung des ersteren in das letztere frei werdende Wärmemenge von 52,6 Cal. für das g-Mol. die molekulare Umlagerungsenergie der Allozimmtsäure zu Zimmtsäure um das 10-fache, die der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als das 8-fache übertrifft (B. **25**, 89).

o-**Phtalaldehydsäure** (Formeln s. o.), Schmp. 97°, entsteht 1) aus Bromphtalid (s. u.) beim Erhitzen mit Wasser, 2) aus ω-Pentachlor-o-xylol und 3) aus o-Cyanbenzalchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure (B. **20**, 3197). Durch Einwirkung von Hydrazin geht die Phtalaldehydsäure in *Phtalazon* (s. d.) $C_6H_4\begin{cases}[1]CO-NH \\ [1]CH=N\end{cases}$, Schmp. 183°, mit Phenylhydrazin in *Phenylphtalazon*, Schmp. 105° (B. **26**, 531), mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung in **Benzaldoxim-o-carbonsäure**, Schmp. 120°, in alkoholischer Lösung in **Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid**, Benzoisoxazinon, Schmp. 145°, über; letzteres lagert sich bei 145° unter starker Selbsterwärmung (s. o.) in Isophtalimid oder o-Cyanbenzoësäure um, das bei noch höherer Temperatur in *Phtalimid* übergeht (B. **24**, 3264):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH \\ [2]CH=NOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]COO \\ [2]CHN\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]COOH \\ [2]C\equiv N\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CO\end{cases}>NH$$

Benzaldoxim-o-carbonsäure — Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid — o-Cyanbenzoësäure — o-Phtalsäureimid.

Methoxyphtalid, *Phtalaldehydsäuremethyläther*, Schmp. 44°; **Aethoxyphtalid**, Schmp. 66° und **Amidophtalid**, *Phtalaldehydsäureamid*, entstehen durch Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol und von Ammoniak auf **Bromphtalid**, *Phtalaldehydsäurebromid*, Schmp. 85°, das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Phtalid bei 140°. **Acetylphtalaldehydsäure**, *Acetoxyphtalid* entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalaldehydsäure.

Diphtalidäther $C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CH\end{cases}>O\;O<\begin{cases}CO[1] \\ CH[2]\end{cases}C_6H_4$, Schmp. 221°, aus o-Phtalaldehydsäure und Bromphtalid. Gemäss der doppelten Formulirung der Phtalaldehydsäure (s. d.) sind für die vorstehenden Abkömmlinge derselben ebenfalls zwei Auffassungen möglich:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOCH_3 \\ [2]CHO\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2 \\ [2]CHO\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]COBr \\ [2]CHO\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]COOCOCH_3 \\ [2]CHO\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CH-OCH_3\end{cases}>O \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CH-NH_2\end{cases}>O \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CHBr\end{cases}>O \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CH-OCOCH_3\end{cases}>O$$

Methoxyphtalid — Amidophtalid — Bromphtalid — Acetoxyphtalid.

Für das Acetoxyphtalid und den Diphtalidäther ist die Auffassung als Carbonsäureanhydride sehr unwahrscheinlich.

Phtalaldehydchloride: **o-Phtalaldehydsäurepentachlorid**, n-*Pentachlor-o-xylol* $CHCl_2[2]C_6H_4CCl_3$, Schmp. 53°, entsteht aus o-Xylol mit PCl_5 bei 140°. **o-Cyanbenzalchlorid**, o-*Phtalaldehydchloridsäurenitril* $CHCl_2[2]C_6H_4CN$, Sdep. 260°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedendes o-Cyantoluol (B. **20**, 3197).

Noropiansäure, 5,6-*Dioxyphtalaldehydsäure* $(HO)_2C_6H_4(CHO)COOH$, Schmp. 171°, entsteht neben Isovanillin (S. 212) und CO_2 beim Erhitzen von Opiansäure mit Jodwasserstoffsäure. Sie wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Opiansäure, **5,6-Dimethoxyphtalaldehydsäure** $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, Schmp. 150°, entsteht durch Oxydation von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und MnO_2 (1842 Wöhler und Liebig, A. **44**, 126). Durch Reduction geht sie in Mekonin (S. 229) über. Beim Eindampfen mit Kalilauge verwandelt sie sich theils in Mekonin, theils in Hemipinsäure, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure. Durch Oxydation geht sie in Hemipinsäure (S. 235) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure giebt sie zunächst: **5-Methoxy-6-oxyphtalaldehydsäure** $(CH_3O)[5](HO)[6]C_6H_2(CHO)CO_2H$, Schmp. 154° und bei stärkerem Erhitzen Isovanillin (S. 212) und CO_2. Conc. Schwefelsäure verwandelt die Opiansäure in *Rufiopin* (s. d.), ein Tetraoxyanthrachinonderivat.

Gegen Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhält sich Opiansäure wie Phtalaldehydsäure (S. 230). **Dimethoxyphtalazon**, *Opiazon*, wasserfrei Schmp. 162° (B. **27**, 1418). **Phenylopiazon**, Schmp. 175° (B. **19**, 2518). **Opianoximsäure**, Schmp. 82°, geht beim Kochen seiner wässerigen Lösung in **Opianoximsäureanhydrid**, Schmp. 114° über, das sich beim Erhitzen für sich oder auch beim Kochen der alkoholischen Lösung in Hemipinsäureimid (S. 230) umlagert (B. **24**, 3264).

Ester. Die Opiansäure bildet zwei Reihen von Alkylestern, entsprechend der Carbonsäure- und der γ-Oxylactonformel der Opiansäure (s. S. 229). Die einen, die wahren Carbonsäurester, sind beständig gegen Wasser. Sie entstehen aus dem Silbersalz mit Jodalkyl und aus dem Opiansäurechlorid und Alkoholen. Die anderen, die γ-Oxylacton- oder ψ-Ester, entstehen durch Kochen der Opiansäure mit Alkoholen und werden durch Kochen mit Wasser verseift: **Opiansäuremethylester** $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2CH_3$, Schmp. 82°. Sdep. 233° (51 mm). **Aethylester**, Schmp. 64°. **Opiansäure-ψ-methylester** $(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO-\\CH-\end{matrix}\right\rangle O \; -OCH_3$ Schmp. 103°, Sdep. 238° (52 mm), **ψ-Aethylester**, Schmp. 92° (B. **25**, R. 907; **26**, R. 700).

Acetylopiansäure, Schmp. 120° (B. **19**, 2288).

[3]-**Nitroopiansäure**, Schmp. 166°, giebt bei der Reduction **Dimethoxyanthranilcarbonsäure**, *Azoopiansäure*, die sich bei 200° zersetzt und mit Aceton und Natronlauge einen Indigoabkömmling bildet (vgl. Anthranil S. 203). [3]-**Amidopiansäure** bräunt sich bei 220° (B. **20**, 876).

Pseudoopiansäure $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, Schmp. 121°, entsteht aus Berberal, einem Oxydationsproduct des Alkaloïdes *Berberin* (s. d.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Amidoaethylpiperonylcarbonsäureanhydrid (B. **24**, R. 158). **Oxim**, Schmp. 124°, lagert sich beim Erhitzen um in Hemipinsäureimid (B. **24**, 3266).

m-Aldehydo-benzoësäure, *Isophtalaldehydsäure* $CHO[3]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 165°. **m-Cyanbenzaldehyd**, Schmp. 80°. **m-Cyanbenzalchlorid**, Sdep. 274° (B. **24**, 2416).

p-Aldehydobenzoësäure, *Terephtalaldehydsäure* $CHO[4]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 285⁰. **p-Cyanbenzaldehyd**, Schmp. 97⁰. **p-Cyanbenzalchlorid**, Sdep. 275⁰ (B. **24**, 2422).

Mono- und Dioxyaldehydosäuren wurden mit Chloroform und Alkalilauge aus Mono- und Dioxycarbonsäuren erhalten (B. **12**, 1334; **16**, 2182).

7. Ketoncarbonsäuren. Von den aromatischen Monocarbonsäuren mit Keto- und Carboxylgruppen in verschiedenen Seitenketten ist die o-Acetophenoncarbonsäure die wichtigste. Bei ihr ermöglicht die γ-Stellung von Keto- und Carboxylgruppe ähnliche Reactionen, wie sie die Laevulinsäure (I, 373) und o-Phtalaldehydsäure (S. 229) zeigen. Auch für die o-Acetophenoncarbonsäure kommt daher neben der Carboxylsäure- die γ-Oxylactonformel in Betracht. Ihre Acetylverbindung ist als Acetyl-γ-oxylacton aufzufassen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]COCH_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]C(OH)CH_3\end{cases}\!\!>O \qquad C_6H_4\begin{cases}[1].CO\\ [2]C(OCOCH_3)CH_3\end{cases}\!\!>O$$

o-Acetophenoncarbonsäure, o-*Acetylcarbonsäure*, Schmp. 115⁰, ist isomer mit Benzoylessigsäure (S. 255) und Tolylglyoxylsäure (S. 254). Sie schmeckt süss und entsteht beim Kochen von Benzoylessigcarbonsäure mit Wasser (B. **26**, 705). Acetylverbindung Schmp. 70⁰ (B. **14**, 921). Sie giebt mit Hydrazin ein *Methylphtalazon*, Schmp. 222⁰, Sdep. 247⁰ (B. **26**, 705), mit Phenylhydrazin ein *Methyl*-n-*phenylphtalazon*, Schmp. 102⁰ (B. **18**,803), ihr Aethylester mit Hydroxylamin ein *Oximanhydrid*, Schmp. 158⁰ (B. **16**, 1995).

p-Acetophenoncarbonsäure, Schmp. 200⁰, entsteht durch Oxydation von p-β-Oxyisopropylbenzoësäure (A. **219**, 260). **p-Cyanacetophenon**, Schmp. 60⁰, aus p-Amidoacetophenon (B. **20**, 2955).

Polycarbonsäuren. Bei jeder Gruppe dieser Säuren sind drei Arten zu unterscheiden, solche, bei denen alle Carboxylgruppen unmittelbar am Benzolkern stehen, solche, bei denen die Carboxylgruppen theils am Kern, theils in den Seitenketten sich befinden, und solche, bei denen die Carboxylgruppen sämmtlich in den Seitenketten enthalten sind, z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ COOH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\ CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{cases}$
Phtalsäuren	Homophtalsäuren	Phenylendiessigsäuren.

8. Dicarbonsäuren. a. **Phtalsäuren**, die letzten Oxydationsproducte aller Benzolderivate, bei denen zwei am Kern stehende Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Seitenketten ersetzt sind. Sie sind daher für die Ermittelung der Stellung dieser beiden Seitenketten am Benzolkern von hervorragender Bedeutung (S. 17). Ebenso sind ihre Wasserstoffadditionsproducte, die *Hydrophtalsäuren* (s. d.) theoretisch wichtige Verbindungen. Wiederum ist die o-Phtalsäure ausgezeichnet vor der m- und p-Verbindung durch die Fähigkeit, ein Anhydrid und andere cyclische Verbindungen zu bilden. Ausser der Dicarboxylformel ist für sie auch die γ-Dioxylactonformel in Betracht gezogen worden (I, 446). Sie findet zur Herstellung der *Phtaleïn*farbstoffe eine wichtige technische Verwendung.

Die Phtalsäuren stehen zu den Phtalylalkoholen (S. 226), Phtalaldehyden (S. 227), Oxymethylbenzoësäuren (S. 227) und Phtalaldehydsäuren (S. 230) in demselben Verhältniss wie die Oxalsäure zu dem Aethylenglycol (I, 291), Glyoxal (I, 314), Glycolsäure (I, 329) und Glyoxalsäure (I, 358):

$CH_2OH \cdot CH_2OH$	$CHO \cdot CHO$	$COOH \cdot CH_2OH$	$COOH \cdot CHO$	$COOH \cdot COOH$
Glycol	Glyoxal	Glycolsäure	Glyoxalsäure	Oxalsäure
$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_2OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$
Phtalylalkohol	Phtalaldehyde	Oxymethylbenzoësäuren	Phtalaldehydsäuren	Phtalsäuren.

Phtalsäure, *Benzol-o-dicarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]COOH\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH)_2\\ \quad\quad >O\\[2]CO\end{cases}$ (A. **269**, 155) schmilzt rasch erhitzt bei 213°, dabei in Anhydrid und Wasser zerfallend. Sie entsteht aus Naphtalin und Naphtalintetrachlorid durch Oxydation mit Salpetersäure und wird technisch in grossen Mengen dargestellt (s. d.). Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit MnO_2 und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol (S. 31) und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu CO_2 verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (S. 181). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësäure (S. 235) und Kochen mit Alkalien.

Geschichte. Die Phtalsäure wurde 1836 durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid von Laurent zuerst erhalten, der sie für ein Naphtalinderivat hielt und Naphtalinsäure nannte (A. **19**, 38). Nachdem Marignac die richtige Formel $C_8H_6O_4$ ermittelt hatte (A. **38**, 13), woraus hervorging, dass die Säure kein Naphtalinderivat mehr sein konnte, nannte Laurent die Säure nunmehr Phtalinsäure (A. **41**, 107).

Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt die Phtalsäure in Benzol und $2CO_2$. Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330° bis 350°, so wird nur $1CO_2$ abgespalten und es entsteht benzoësaures Calcium. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Phtalsäure in Di-, Tetra- und Hexahydrophtalsäuren übergeführt.

Ester. Da die Untersuchung des Phtalylchlorids für diesen Körper eine Lactonformel, bei der die beiden Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, nahe legten, so suchte man nach zwei Reihen von Estern. Allein sowohl aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, als aus dem Chlorid mit Alkoholen entstanden dieselben Ester (A. **238**, 318). Sieht man von intramolekularen Atomverschiebungen ab, so würde dies für Chlorid und Silbersalz entsprechende Formeln befürworten. **Methylester** Sdep. 280°, **Aethylester** Sdep. 288° (B. **16**, 860). Diese Ester condensiren sich mit Essigester, Aceton und ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Natriumaethylat zu *Diketohydrinden*derivaten (s. d.). **Phenylester** Schmp. 70° (B. **7**, 705; **28**, 108). **Aethylestersäure**, schweres Oel.

Chloride. **Aethylestersäurechlorid**, zersetzliches Oel, aus der Aethylestersäure mit PCl_3 (B. **20**, 1011).

Phtalylchlorid $C_6H_4\{{[1]COCl \atop [2]COCl}$ oder $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CCl_2}>O$ erstarrt bei 0°, siedet bei 275°. Es wird aus dem Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit der aequimolekularen Menge PCl_5 auf 200° erhalten (A. 238, 329). Für die sym. Formel spricht der Uebergang des Phtalylchlorids mit Eisessig und Natriumamalgam in o-Phtalylalkohol (S. 226). Mit der asym. Formel lässt sich die Umwandlung mit Zink und Essigsäure in Phtalid (S. 227), Diphtalyl $C_6H_4\{{CO>O \; O<CO \atop C=\!=\!=C}\}C_6H_4$ und Hydrodiphtalyl, mit Benzol und Aluminiumchlorid in Phtalophenon voraussehen.

Phtalylentetrachloride. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalylchlorid entstanden **Phtalylentetrachlorid**, Schmp. 88°, und **Phtalylentetrachlorid**, Schmp. 47°, die sich nicht ineinander verwandeln liessen, deren Krystalle gemessen sind, die beide Phtalsäure geben und für welche die beiden Formeln $C_6H_4\{{CCl_3 \atop COCl}$ und $C_6H_4\{{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ gelten. Nur aus der unsym. Phtalylchloridformel wird die Entstehung beider Chloride verständlich (B. 19, 1188). Das bei 88° schmelzende Chlorid entsteht auch aus Phtalidchlorid (S. 228) mit PCl_5, eine Reaction, welche für die unsymmetrische Formel spricht.

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CO}>O$. Schmp. 128°, Sdep. 284°, sublimirt leicht in langen Nadeln. Es entsteht aus der Phtalsäure beim Schmelzen, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (B. 10, 326). Das Phtalsäureanhydrid bildet eben so leicht wie der Benzaldehyd (S. 172) Condensationsproducte: es wird mit Essigsäure zu Phtalylessigsäure condensirt, in ähnlicher Weise mit Malonsäureester und Acetessigsäureester, mit Phtalid zu Diphtalyl, mit Phenolen zu den sog. Phtaleïnen, einer Gruppe von Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen einige prachtvoll fluoresceïrende Verbindungen gehören. **Thiophtalsäureanhydrid** $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CO}>S$ (?), Schmp. 114°, Sdep. 284° (B. 17, 1176).

Phtalsäuresuperoxyd $C_6H_4\{{[1]COO \atop [2]COO}$ oder $C_6H_4\{{[1]CO_2 \atop [2]CO}>O$ schmilzt bei 133° unter Gasentwickelung, rasch erhitzt bei 136° unter Explosion. Es entsteht aus Phtalylchlorid bei der Behandlung mit Natriumsuperoxydlösung (B. 27, 1511).

Phtalaminsäure $C_6H_3\{{[1]COOH \atop [2]CONH_2}$ oder $C_6H_4\{{[1]C(NH_2)(OH) \atop [2]CO}>O$. Schmp. 148°, aus Anhydrid und Ammoniak und aus Phtalimid mit Barytwasser (B. 19, 1402). **Anilsäure**, Schmp. 192°. **Phtalsäurediamid** $C_6H_4\{{[1]CONH_2 \atop [2]CONH_2}$ oder $C_6H_4\{{[1]C(NH_2)_2 \atop [2]CO}>O$ schmilzt bei 140—160°, indem es in Phtalimid übergeht. Es entsteht aus Ester und Ammoniak (B. 19, 1399, 21, R. 612; 24, R. 320; 25, R. 911.

Phtalimid $C_6H_4\{{[1]CO \atop [2]CO}>NH$ oder $C_6H_4\{{[1]C(=NH) \atop [2]CO}>O$, Schmp. 238°. Es entsteht aus Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid mit Ammoniakgas, durch Erhitzen von Phtalsäure mit Rhodanammonium (B. 19, 2283), aus Phtalamid und durch intramolekulare Atomverschiebung aus o-Cyanbenzoësäure (S. 230). Mit alkohol. Kali bildet es **Phtalimidkalium** $C_6H_4(CO)_2NK$, aus dem durch doppelten Austausch Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Das Phtalimidkalium setzt sich leicht mit organischen Halogenverbindungen um und dient zur Darstellung zahlreicher Amine verschiedenster Art (I, 162).

Durch Reduction geht Phtalimid in Phtalimidin (S. 228), mit Brom und Alkalilauge in Anthranilsäure (S. 203) über.

Phtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$, Schmp. 203°, aus Phtalsäure und Anilin, und aus o-Benzoylbenzoësäure beim Kochen mit Anilinchlorhydrat (B. 26,

1261). **Phtalylphenylhydrazid** $C_6H_4(CO)_2(NHNHC_6H_5)_2$, Schmp. 161⁰. **α-Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_5$, Schmp. 178⁰. **β-Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONC_6H_5\end{cases}$, Schmp. 210⁰ (B. **19**, R. 303; **20**, R. 255). **Phtalylhydroxamsäure** $C_6H_4C_2O_2NOH$. Schmp. 230⁰ (B. **16**, 1781).

Nitrile der Phtalsäure: **o-Cyanbenzoësäure**, nicht rein erhalten, entsteht bei der Behandlung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure und Kupfercyanür. Sie lagert sich beim Erwärmen in das isomere Phtalimid um (B. **18**, 1496; **19**, 2283; **25**, R. 910). **o-Cyanbenzoësäureester**, Schmp. 70⁰ (B. **19**, 1491). **o-Cyanbenzotrichlorid** $CN[2]C_6H_4CCl_3$, Schmp. 94⁰, Sdep. 280⁰, aus o-Tolunitril (B. **20**, 3199).

Substituirte o-Phtalsäuren. Aus substituirten Naphtalinen und aus substituirten Toluylsäuren wurden durch Oxydation substituirte Phtalsäuren erhalten. **Tetrachlorphtalsäure** $C_6Cl_4(CO_2H)_2$ schmilzt bei 250⁰ unter Anhydridbildung. Sie entsteht aus Pentachlornaphtalin (A. **149**, 18). Es wurden einmal verschiedene Aethylester aus dem Chlorid einer- und dem Silbersalz anderseits erhalten (A. **238**, 326); der gewöhnliche vom Schmp. 60⁰ und ein bei 124⁰ schmelzender.

3- und **4-Nitro-o-phtalsäure** schmelzen bei 219⁰ und 161⁰.

3- und **4-Amido-o-phtalsäure** (A. **208**, 245).

Oxy-o-phtalsäuren. Die Oxy-o-phtalsäuren sind durch die Schmelzpunkte ihrer Anhydride gekennzeichnet, in die sie beim Erhitzen übergehen.

3-Oxy-o-phtalsäureanhydrid, Schmp. 147⁰ (B. **16**, 1965). **Dinitro-3-oxy-o-phtalsäure** ist die sog. Juglonsäure, die auch aus Juglon mit Salpetersäure entsteht (B. **19**, 168). **4-Oxy-o-phtalsäureanhydrid**, Schmp. 165⁰ (A. **233**, 232).

Norhemipinsäure-, 3,4-Dioxyphtalsäureanhydrid, Schmp. 238⁰, entsteht aus **3,4-Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid** $(ClCH_2O)_2C_6H_2(CO)_2O$, Schmp. 156⁰, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 bei 180⁰ auf Hemipinsäure, durch Erwärmen mit Wasser (s. Piperonylsäure S. 212 und Piperonal S. 221). **Hemipinsäureanhydrid, 3,4-Dimethoxyphtalsäureanhydrid**, Schmp. 167⁰, die Säure entsteht neben Opiansäure und Mekonin bei der Oxydation von *Narcotin* (s. d.), auch neben Mekonin beim Schmelzen von Opiansäure mit Kali:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \longleftarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} \longrightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}\!\!>O$$

Hemipinsäure — Opiansäure (S. 231) — Mekonin (S. 229),

6-Amidohemipinsäure entsteht durch Kochen mit Barytwasser aus ihrem Anhydrid, der sog. **Azoopiansäure**, der **2,3-Dimethoxy-5,6-anthranilcarbonsäure** $(CH_3O)_2C_6H(CO_2H)\begin{cases}CO\\NH\end{cases}$, dem Reductionsproduct der Nitroopiansäure (S. 231) mit Sn und Salzsäure (B. **19**, 2300).

Normetahemipinsäureanhydrid, Schmp. 247⁰. **Metahemipinsäureanhydrid**, Schmp. 175⁰. Die **Metahemipinsäure** oder **4,5-Dimethoxy-o-phtalsäure** wurde beim Abbau des *Papaverins* (s. d.) erhalten (B. **24**, R. 902).

Isophtalsäure, Benzol-m-dicarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]CO_2H\end{cases}$, schmilzt über 300⁰ und sublimirt; sie entsteht durch Oxydation von m-Xylol (S. 38) und m-Toluylsäure mit Chromsäuremischung; aus m-Phtalylalkoholaethyläther, dem Umwandlungsproduct von m-Xylylenbromid (S. 226) mit alkoholischem Kali, durch weitere Oxydation (B. **21**, 47); aus m-Dicyanbenzol und m-Cyanbenzoësäure (S. 236). Die beiden letzten Bildungsweisen vermitteln Kernsynthesen aus den entsprechenden Amidoverbindungen, dem m-Phenylendiamin und der m-Amidoben-

zoësäure. Die Isophtalsäure wird auch aus m-sulfo- und m-brombenzoësaurem und aus benzoësaurem Kalium durch Schmelzen mit Natriumformiat erhalten, in den beiden letzteren Fällen neben Terephtalsäure, ferner aus m-Dibrombenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Hydropyromellith- und Hydroprehnitsäure (S. 240).

Sie löst sich in 460 Th. siedenden und 7800 Th. kalten Wassers. Sie bildet kein Anhydrid, durch Reduction geht sie in Tetrahydroisophtalsäure über. Ihr Barуumsalz $C_6H_4(CO_2)_2Ba + 6H_2O$ (A. **260**, 30) ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Phtalsäure und Terephtalsäure). Dimethylester Schmp. 64°. Dichlorid Schmp. 41°, Sdep. 276°.

m-Cyanbenzoësäure, Schmp. 217° (B. **20**, 524). **m-Dicyanbenzol**, Schmp. 158° (B. **17**, 1430).

Substituirte Isophtalsäuren. Die **5-Chlor-**, **5-Jod-**, **5-Amido-isophtalsäure** können von der 5-Nitroisophtalsäure ausgehend bereitet werden. Beim Nitriren und Sulfuriren entstehen aus Isophtalsäure die **5-Nitro-** und die **5-Sulfo-isophtalsäure** (vgl. Benzoësäure S. 201, 208). Die **4-Brom-**, **4-Jod-**, **4-Amido-** und **4-Sulfoisophtalsäure** wurden meist durch Oxydation entsprechender Toluylsäuren erhalten (B. **24**, 3778; **28**, 84; **25**, 2795; **14**, 2278).

Homologe Isophtalsäuren. Von den vier theoretisch möglichen Methylisophtalsäuren ist die **Uvitinsäure** hervorzuheben.

Uvitinsäure, *Mesidinsäure*, 5-*Methylisophtalsäure* $CH_3[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, Schmp. 287°, entsteht durch Oxydation von Mesitylen (S. 19, 39) mit verdünnter Salpetersäure. Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenztraubensäure (I, 364) (von *uva*, Traube) mit Barytwasser (S. 25) erhalten worden. Diese Bildung der Uvitinsäure beruht auf der *Condensation* von 2 Mol. Brenztraubensäure mit 1 Mol. Acetaldehyd, entstanden durch Zersetzung eines Theiles der Brenztraubensäure. Wendet man ein Gemenge von Brenztraubensäure mit Acet-, oder Propyl-, oder Isobutylaldehyd an, so entsteht Uvitinsäure, **5-Aethyl-** und **5-Isopropylisophtalsäure** (Döbner, B. **23**, 377; **24**, 1746). Durch Chromsäuremischung werden diese Säuren zu Trimesinsäure (S. 239) oxydirt. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Uvitinsäure zuerst m-Toluylsäure, dann Toluol.

Xylidinsäure, 4-*Methylisophtalsäure* $CH_3[4]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, Schmp. 282°, entsteht durch Oxydation von Pseudocumol (S. 39), von p-Xylyl- und Isoxylyl-säure (S. 186) mit verdünnter Salpetersäure. Mit MnO_4K oxydirt giebt sie Trimellithsäure (S. 239). **2-Mesitylisophtalsäure**, Schmp. 235°, aus 2,6-Dicarbonphenylglyoxylsäure (B. **26**, 1767).

Oxyisophtalsäuren wurden nach denselben Methoden aus Oxybenzoësäuren und Aldehydoxybenzoësäuren erhalten, wie diese aus Phenolen und Phenolaldehyden; auch Amido- und Sulfosäuren dienten als Ausgangsmaterial (B. **16**, 1966; **25**, R. 9).

2-Oxy-, **4-Oxy-**, **5-Oxyisophtalsäure** schmelzen bei 243°, 305°, 288°.

Oxyuvitinsäuren: Von diesen ist die **4-Oxyuvitinsäure** $(CH_3)[5](HO)[4]C_6H_2[1,3](CO_2H)_2$ hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester (S. 25) gebildet wird (A. **222**, 249).

Terephtalsäure, *Benzol*-p-*dicarbonsäure* $C_6H_4[1,4](CO_2H)_2$ sublimirt ohne zu schmelzen. Sie entsteht wie die Isophtalsäure aus m-Benzolabkömmlingen, so aus p-Diderivaten: p-Xylol, p-Toluylsäure,

p-Cyanbenzoësäure, p-Dicyanbenzol, p-Dibrombenzol u. a. m. Man stellt sie durch Oxydation von Kümmelöl, einem Gemisch von Cymol (S. 40) und Cuminol (S. 174) mit Chromsäuremischung oder aus p-Toluidin (B. **22**, 2178) dar.

Die Terephtalsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Bei der Reduction geht sie in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure über. Sie bildet kein Anhydrid.

Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$, sehr schwer löslich. Methylester Schmp. 140°. Chlorid Schmp. 78°, Sdep. 259°. Aminsäure Schmp. 214°.

p-Cyanbenzoësäure $CN[4]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 214°, aus p-Amidobenzoësäure (S. 20, 205). **p-Dicyanbenzol** $C_6H_4[1,4](CN)_2$

Mononitroterephtalsäure, Schmp. 259° und **Sulfoterephtalsäure** entstehen beim Nitriren und Sulfuriren der Terephtalsäure. **2,3-, 2,6- und 2,5-Dinitroterephtalsäure** sind ebenfalls bekannt (B. **28**, 81).

Alkylterephtalsäuren. Bei der Oxydation von Pseudocumol und von Durol entstehen die **4-Methylterephtalsäure**, *α-Xylidinsäure*, Schmp. 282°, und **2,5-Dimethylterephtalsäure**, *β-Cumidinsäure* (B. **19**, 2510).

Oxyterephtalsäuren. Aus der Nitroterephtalsäure wurde die **Oxyterephtalsäure** erhalten, sie sublimirt ohne zu schmelzen. Von den drei theoretisch möglichen Dioxyterephtalsäuren ist die 2,5-Dioxyterephtalsäure wegen ihres Zusammenhanges mit Succinylbernsteinsäureester hervorzuheben, aus dem ihr Diaethylester durch Entziehung von 2H mittelst Brom oder Phosphorpentachlorid entsteht (B. **22**, 2107). Derselbe Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Dibromacetessigester (A. **219**, 78):

2,5-Dioxyterephtalsäure $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in $2CO_2$ und Hydrochinon (S. 150). **2,5-Dioxyterephtalsäurediaethylester** krystallisirt in zwei verschiedenen Formen; bei gewöhnlicher Temperatur in *gelbgrünen Prismen* oder Tafeln, bei höherer in *farblosen Blättchen*, in welchen er auch sublimirt; schmilzt bei 133°. Seinen meisten Reactionen nach verhält sich der Ester wie ein Hydroxylderivat: er verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und bildet durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden Dialkylester. Anderseits reagirt er nicht mit Phenylcyanat (S. 74) (B. **23**, 259) und zeigt einige Analogien mit Succinylbernsteinsäureester; er wird daher auch als Chinon- oder als Diketoverbindung aufgefasst:

$$C_2H_5O.CO.C\begin{matrix}\diagup C(OH)-CH \diagdown \\ \diagdown CH=C(OH) \diagup\end{matrix}C.CO_2C_2H_5 \quad \text{oder} \quad C_2H_5OCO.C\begin{matrix}\diagup CO-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CO \diagup\end{matrix}C.CO_2C_2H_5.$$

Durch Reduction, Kochen mit Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird Dioxyterephtalsäureester wieder in Succinylbernsteinsäureester übergeführt (B. **19**, 432; **22**, 2169). Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet er eine Dihydroxamsäure; zugleich entsteht **Tetrahydrodioxyterephtalsäure** (B. **22**, 1280).

Die beiden physikalischen Modificationen des Dioxyterephtalsäureesters und analoger Verbindungen entsprechen nach Hantzsch zwei desmotropen Zuständen und zwar die gefärbte Modification der Chinonformel, die ungefärbte aber der Hydroxylformel (B. **22**, 1294). Indessen kann die Farbe nicht als sicheres Kriterium zur Unterscheidung der Keton-

form von der Hydroxylform dienen, und auch durch chemische Reactionen wird die Annahme der desmotropen Formen nicht erwiesen (Nef, B. **23**, R. 585; Goldschmidt, B. **23**, 260).

Succinylobernsteinsäure, aus deren Ester durch Wasserstoffentziehung der 2,5-Dioxyterephtalsäureester entsteht, wird bei den hydroaromatischen Verbindungen (S. 27) abgehandelt. Ebenso die Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureesters, die den Charakter von *Chinondicarbonsäureestern* zeigen.

Trioxydicarbonsäuren. **Gallocarbonsäure**, *Trioxyphtalsäure* $(HO)_3[3,4,5]C_6H(CO_2H)_2$ schmilzt gegen 270° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Pyrogallol neben Pyrogallolcarbonsäure beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° (B. **18**, 1876).

b. **Aromatische Dicarbonsäuren**, die $1CO_2H$ am Kern und $1CO_2H$ in der Seitenkette enthalten. Die drei α-Homophtalsäuren oder Phenylessigcarbonsäuren sind bekannt. Die o-Säure bildet leicht heterocyclische Abkömmlinge.

Phenylessig-o-carbonsäure, o-*α-Homophtalsäure* $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CO_2H$ schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Sie entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (B. **19**, 1654) und durch Verseifen ihrer Nitrile. Anhydrid Schmp. 141°.

o-Homophtalimid, Schmp. 233°, wird aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen und aus dem Dinitril mit Säuren erhalten, indem sich die in letzterem Falle zunächst entstehende o-Cyanphenylessigsäure in Homophtalimid umlagert, wie die o-Cyanbenzoësäure in Phtalimid (S. 234) (B. **23**, 2478). Bemerkenswerth ist die Umwandlung von o-Homophtalimid durch Behandlung mit $POCl_3$ in *Dichlorisochinolin*, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu *Isochinolin* reduciren lässt (B. **27**, 2232, 2492):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CN\\ [2]CN\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO\\ CO-NH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\ CCl=N\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ CH=N\end{cases}$$

o-Cyanbenzylcyanid Homophtalimid Dichlorisochinolin Isochinolin.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird Homophtalimid unmittelbar in Isochinolin (s. d.) verwandelt. Im Homophtalimid werden bei Einwirkung von Kalilauge und Halogenalkyl beide Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe durch Alkoholradicale ersetzt. Aus den Monalkyl-o-benzylcyaniden entstehen Monoalkylhomophtalimide, die sich auf dieselbe Weise wie das Homophtalimid in *Alkylisochinoline* umwandeln lassen (B. **20**, 2499).

ω-Cyan-o-toluylsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CN$ schmilzt bei 116° unt. Zers. Ihr Kaliumsalz entsteht aus Phtalid (S. 227) mit Cyankalium (A. **233**, 102).

o-Cyanbenzylcyanid, o-*α-Homophtalonitril* $CN[2]C_6H_4CH_2CN$, Schmp. 81°, aus o-Cyanbenzylchlorid (S. 228). Mit Kalilauge und Halogenalkylen lässt sich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkoholradical ersetzen (s. Homophtalimid). Mit Acetylchlorid geht es in ψ-**Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid** $CN.C_6H_4C(CN):C(CH_3)OCOCH_3$ über, das sich in 3-Methylisochinolin (s. d.) umwandeln lässt (B. **27**, 2232).

Homoisophtalsäure und **Homoterephtalsäure**, Schmp. 237°, sublimiren beide. m- und p-**Cyanbenzylcyanid** schmelzen bei 88° und 100° (B. **24**, 2416). Von der Homoterephtalsäure sind ausser dem Dinitril die beiden Nitril- und Aminsäuren, die beiden denkbaren Amidnitrile und das Diamid dargestellt worden (B. **22**, 3207; **26**, R. 89, 602).

o-Hydrozimmtcarbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 165°. Die Säure entsteht durch Oxydation von *Tetrahydro-β-naphtylamin* mit MnO_4K und durch Reduction von Dihydroisocumarincarbonsäure (B. **26**,

1841), sowie von o-Carbonphenylglycerinsäure-δ-lacton (B. **25**, 888). Sie giebt bei der trockenen Destillation α-Hydrindon (B. **26**, 708).

o-**Cyanbenzylessigester, Cyanhydrozimmtester** $CN[2]C_6H_4[1]CH_2CH_2.CO_2C_2H_5$, Schmp. 98°, entsteht aus Acetessigester oder aus Malonsäureester mit Cyanbenzylchlorid und Natriumaethylat (B. **22**, 2017). Mit conc. Salzsäure geht er in α-Hydrindon (s. d.) über: $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2$.

Phenylbutter-o-carbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 138° (B. **18**, 3118).

c. **Aromatische Dicarbonsäuren**, deren beide Carboxyle in verschiedenen Seitenketten stehen.

o-, m-, p-**Phenylendiessigsäure** $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 150°, 170° und 244°, entstehen aus den Xylylencyaniden (B. **26**, R. 941). Die o-Phenylendiessigsäure wurde auch durch Oxydation von Dihydronaphtalin (s. d.) erhalten. Ihr Calciumsalz liefert bei der Destillation β-Hydrindon (s. d.) (B. **26**, 1833).

o-, m-, p-**Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 161°, 146° und 223°, entstehen aus den Xylylendimalonsäuren (B. **19**, 436; **21**, 37).

9. Aldehydodicarbonsäuren. 2-**Aldehydoisophtalsäure**, Schmp. 175° bis 176°, entsteht durch Erhitzen von 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure (B. **26**, 1767).

Oxyaldehydodicarbonsäuren. 5-**Aldehydo-4-oxy-** und 5-**Aldehydo-3-oxyisophtalsäure** entstehen aus den entsprechenden Oxyisophtalsäuren mit $CHCl_3$ und Alkalilauge (B. **11**, 793).

10. Tricarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltricarbonsäuren $C_6H_3(CO_2H)_3$ sind bekannt.

Trimesinsäure, 1,3,5-*Benzoltricarbonsäure* schmilzt gegen 300° und sublimirt schon gegen 200°. Sie entsteht 1) durch Oxydation von Mesitylensäure und Uvitinsäure (S. 236) mit Chromsäuremischung, 2) aus Mellithsäure (S. 240) durch Erhitzen mit Glycerin und aus Hydro- oder aus Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie 3) aus Benzol-1,3,5-trisulfosäure (S. 123) durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifung des Tricyanbenzols. Durch Condensation einiger aliphatischer Substanzen (S. 25) sind die Trimesinsäure und Ester von ihr erhalten worden: 1) Trimesinsäure bildet sich bei der Polymerisation von Propiolsäure, 2) ihr Monomethylester bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumalinsäure, (B. **24**, R. 750), 3) ihr Triaethylester aus Formylessigester.

Trimesinsäuretrimethylester Schmp. 143°, **Triaethylester** Schmp. 133°.

Trimellithsäure, 1,2,4-*Benzoltricarbonsäure* schmilzt bei 216° unter Zerfall in Wasser und **Trimellithanhydridsäure** $CO_2H[4]C_6H_3(CO)_2O$, Schmp. 158°. Sie entsteht neben Isophtalsäure beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat und aus Amidoterephtalsäure (B. **19**, 1635). Am leichtesten gewinnt man sie neben Isophtalsäure durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (A. **172**, 97).

Hemimellithsäure, 1,2,3-*Benzoltricarbonsäure* schmilzt unter Zersetzung gegen 185°, wobei Phtalsäureanhydrid entsteht. Sie tritt beim Erhitzen von Hydromellophansäure auf, sowie bei der Oxydation von Phe-

nylglyoxyldicarbonsäure (B. **26**, 1767) und von β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216⁰) mit MnO_4K (B. **26**, 1114, 1121).

Oxytricarbonsäuren sind aus Sulfotricarbonsäuren erhalten worden: **Oxytrimesinsäure** (A. **206**, 204). **Oxytrimellithsäure** (B. **16**, 192).

Die bei den Benzolringbildungen (S. 27) erwähnten Körper **Phloroglucintricarbonsäureester** und **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester**, die Condensationsproducte von Natriummalonsäureester und von Natriumacetondicarbonsäureester sind wahrscheinlich hydroaromatische Verbindungen.

11. Aromatische Tetracarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt. Durch Reduction gehen sie in Tetrahydrobenzoltetracarbonsäure (s. d.) über.

Pyromellithsäure, 1,2,4,5-*Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 264⁰ und zersetzt sich in Wasser und ihr Dianhydrid, welches beim Destilliren von Mellithsäure oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht. Die Säure bildet sich ferner bei der Oxydation von Durol und Durylsäure mit MnO_4K. Dianhydrid $O(CO)_2C_6H_2(CO)_2O$, Schmp. 286⁰. Tetraethylester, Schmp. 53⁰. Dinitro- und Diamidopyromellithsäuretetraethylester, Schmp. 130⁰ und 134⁰. Der Diamidoäther wird leicht zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) reducirt und mit Salpetersäure zu

Chinontetracarbonsäureester $(O)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmp. 149⁰, oxydirt; chinongelbe Nadeln Er ist geruchlos, sublimirt aber leicht und wird durch Zinkstaub mit Eisessig zu

Hydrochinontetracarbonsäureester $(HO)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmp. 127⁰, reducirt. Hellgelbe Nadeln, die bei weiterer Reduction in p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) übergehen (A. **237**, 25).

Prehnitsäure, 1,2,3,4-*Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 237⁰ unter Anhydridbildung. Sie entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure neben Mellophansäure und Trimesinsäure, ferner durch Oxydation von Prehnitol (S. 37) mit MnO_4K (B. **21**, 907).

Mellophansäure, 1,2,3,5-*Benzoltetracarbonsäure* schmilzt bei 238⁰ unter Anhydridbildung. Sie entsteht durch Oxydation von Isodurol (S. 37) mit MnO_4K, s. auch Prehnitsäure.

12. Aromatische Pentacarbonsäure: Benzolpentacarbonsäure $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$ sersetzt sich beim Schmelzen. Sie entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 37) mit MnO_4K (B. **17**, R. 376).

13. Aromatische Hexacarbonsäure: Mellithsäure, *Honigsteinsre* $C_6(CO_2H)_6$ schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäureanhydrid. Ihr Aluminiumsalz bildet den Honigstein, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes, honig- bis wachsgelb gefärbtes Mineral, das in quadratischen Pyramiden krystallisirt (B. **10**, 566). Auf die merkwürdige Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wurde früher schon hingewiesen (S. 26). Sie entsteht auch, wenn Kohle bei der Elektrolyse als positive Elektrode angewandt wird (B. **16**, 1209), sowie durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit MnO_4K. Da man das Hexamethylbenzol synthetisch darstellen kann, so ist durch diese letzte Bildungsweise die Synthese der Mellithsäure bewirkt.

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Geschichte. Die Mellithsäure wurde 1799 von Klaproth bei längerem Kochen von Honigstein mit Wasser aufgefunden und Honigsteinsäure genannt. Erst Baeyer bewies 1870, dass die Mellithsäure nichts anders als Benzolhexacarbonsäure ist, indem er sie mit Kalk erhitzte, wodurch Benzol entsteht, und sie zu Hexahydromellithsäure reducirte (A. Suppl. 7, 1).

Salze und Ester. Das Baryumsalz $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$ ist in Wasser unlöslich. Methyl- und Aethylester schmelzen bei 187⁰ und 73⁰.

Chlorid $C_6(COCl)_6$, Schmp. 190⁰. **Mellimid**, *Paramid* $C_6[(CO)_2NH]_3$ entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser auf 200⁰ erhitzt, in das Triammoniumsalz der Mellithsäure verwandelt. Durch Alkalien geht das Paramid in

Euchronsäure $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$, farblose Prismen, über. Mit Wasser auf 200⁰ erhitzt geht Euchronsäure in Mellithsäure über. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, aus dem an der Luft wieder farblose Euchronsäure entsteht. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe.

3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

Wie bei den zuletzt abgehandelten Verbindungsklassen, so sind auch von den aromatischen Polyalkoholen, welche die Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen derselben Seitenkette gebunden enthalten, nur die Glycole und ihre Oxydationsproducte einigermassen vollständig untersucht. Eine weiter ins Einzelne gehende Gliederung der mehrsäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, hauptsächlich Polycarbonsäuren, ist daher noch nicht nöthig, sondern die hierher gehörigen Verbindungen werden zweckmässig unmittelbar den Glycolen und deren Oxydationsproducten angeschlossen.

In viel weiterem Umfange als für die Gewinnung der früher behandelten aromatischen Verbindungen kommen für die Phenylglycole und ihre Oxydationsproducte dieselben Bildungsweisen in Betracht, wie für die aliphatischen Glycole und ihre Oxydationsproducte (I, 285).

1. Phenylglycole und Phenylglycerin. **Styrolenalkohol**, *Phenylglycol* $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$, Schmp. 67⁰, Sdep. 273⁰, aus Styroldibromid mit Potaschelösung, geht mit Salpetersäure oxydirt in *Benzoylcarbinol* und

Benzoylameisensäure über (A. **216**, 293). Durch verdünnte Schwefelsäure wird es zu β-Phenylnaphtalin (s. d.) condensirt. **Styroldichlorid**, *α,β-Dichloraethylbenzol* $C_6H_5CHCl.CH_2Cl$, flüssig, und **Styroldibromid**, Schmp. 60⁰, entstehen durch Addition der Halogene an Styrol (s. d.) oder Phenylaethylen.

Phenylmethylglycol $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_3$, α-Modification Schmp. 53⁰, β-Modification Schmp. 93⁰. Dieses Glycol tritt wie das Hydrobenzoïn in zwei Modificationen auf, die aus dem entsprechenden Dibromid (aus n-Propylbenzol) entstehen (B. **17**, 709).

Phenylbutylenglycol $C_6H_5CH(OH)CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, Schmp. 75⁰, aus Benzoylpropionaldehyd (S. 244) und aus Benzoylpropylalkohol durch Reduction.

Phenylisopropylaethylenglycol $C_6H_5CH(OH).CH(OH)CH(CH_3)_2$, Schmp. 81⁰, Sdep. 286⁰, aus Benzaldehyd und Isobutylaldehyd durch Reduction.

Methylen-m,p-dioxybenzylglycol $[CH_2O_2][3,4]C_6H_3.CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, Schmp. 82⁰, und **Methylen-m,p-dioxyphenylaethylenmethylglycol** $(CH_2O_2)[3,4]$ $C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, Schmp. 101⁰, entstehen aus *Safrol* und aus *Isosafrol* (S. 265) durch MnO_4K (B. **24**, 3488). Ebenso entstehen aus *Eugenol* und *Isoeugenol* (S. 264, 265) die entsprechenden bei 68⁰ und 88⁰ schmelzenden Glycole.

Stycerin $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, Sdep. 244⁰ (38mm), gummiartige Masse, aus *Styronbromid* $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$ und aus Zimmtalkohol mit MnO_4K (B. **24**, 3491).

2. Phenylalkoholaldehyde. Wie sich zwei Moleküle Acetaldehyd miteinander zu Aldol condensiren lassen, so verbinden sich die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge (2 pct.) zu den entsprechenden Aldolen, den **Nitrophenylmilchsäurealdehyden** $NO_2C_6H_4CH(OH).CH_2CHO$, die sich mit noch einem Molekül Acetaldehyd additionell verbinden. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, behandelt, gehen sie in die entsprechenden Nitrozimmtaldehyde über (B. **18**, 719).

Phenyltetrose $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$, farbloser Syrup, entsteht durch Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons (s. d.) (I, 522). Phenylhydrazon Schmp. 154⁰.

3. Phenylketole.

Acetonphenonalkohol, *Benzoylcarbinol* $C_6H_5CO.CH_2OH$ scheidet sich aus Wasser und verdünntem Alkohol mit Krystallwasser aus in bei 73⁰ schmelzenden Krystallen, aus Aether wasserfrei in bei 85⁰ schmelzenden Tafeln. Er entsteht durch Oxydation von Phenylglycol und aus seinem Chlorid, dem ω-Chloracetophenon, durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda (B. **16**, 1290).

Beim Destilliren zerfällt er unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol reducirt er schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure, und alkalische Kupferlösung, wobei er zu Mandelsäure (S. 245) oxydirt wird (B. **14**, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phenylglyoxylsäure (S. 252). Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das Nitril der α-Phenylglycerinsäure oder Atroglycerinsäure (S. 256).

Bismethylbenzoylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3O}>C—O—CH_2 / CH_2—O—C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{C_6H_5}$ (?), Schmp. 192°, aus Benzoylcarbinol mit Methylalkohol und Salzsäure (B. **28**, 1161).

Benzoylcarbinolacetat $C_6H_5CO.CH_2OCOCH_3$, Schmp. 49°, Sdep. 270°. **Benzoat** Schmp. 117°. **Phenyläther** Schmp. 72°.

ω-Chloracetophenon, *Phenacylchlorid, Benzoylcarbinolchlorid* $C_6H_5COCH_2Cl$, Schmp. 59°, Sdep. 245°, entsteht durch Chloriren von siedendem Acetophenon (B. **10**, 1830) und aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

ω-Bromacetophenon $C_6H_5CO.CH_2Br$, Schmp. 50°, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Es entsteht aus Acetophenon und Brom und aus Dibromatrolactinsäure beim Erhitzen mit Wasser (B. **14**, 1238). Mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak geht es in *Isoindol* (s. d.) über, ein Pyrazinderivat. Mit Carbonsäureamiden und Carbonsäurethiamiden liefern die ω-Halogenacetophenone *Oxazol*- und *Thiazol*derivate (s. d.).

ω-Amidoacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$ ist in freiem Zustand sehr unbeständig. Mit Natronlauge aus seinem Chlorhydrat abgeschieden geht es in eine Base $C_{16}H_{14}N_2O$, Schmp. 118°, über, die bei Gegenwart von Ammoniak *Isoindol* liefert. Das Chlorhydrat $C_6H_5CO.CH_2NH_2HCl$, Schmp. 183°, entsteht durch Reduction des Isonitrosoacetophenons (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (B. **28**, 254). Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat s. B. **26**, 1717; Kaliumcyanat (B. **28**, 252) giebt Phenylacetylenmonureïn oder Phenylimidazolon (s. d.). **ω-Acetophenonanilid,** *Phenacylanilid* $C_6H_5.CO.CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 93°, entsteht aus ω-Bromacetophenon und Anilin (B. **15**, 2467) und lässt sich zu α-Phenylindol (s. d.) condensiren (B. **21**, 1071, 2196, 2595).

Benzoylcarbinoloxim, Schmp. 70°. Phenylhydrazon, Schmp. 112°, geht mit Phenylhydrazin in ein Osazon des Phenylglyoxals (S. 244) über (B. **20**, 822) (I, 525).

o- und m-**Nitro-ω-bromacetophenon,** Schmp. 55° und 96° (A. **221**, 327). **ω-Cyanacetophenon** s. Benzoylessigsäure S. 255.

α-Amidopropiophenon $C_6H_5.CO.CHNH_2.CH_3$ (B. **22**, 3250).

Den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 242) entsprechen o- und **p-Nitrophenylmilchsäureketon,** Schmp. 69° und 58°, die Condensationsproducte von o- und p-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Natronlauge wird das o-Nitroketon unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser in *Indigo* (s. d.) verwandelt (B. **16**, 1968). Siehe auch Nitrobenzylidenacetone.

Benzoylbutylcarbinol $C_6H_5.CO.[CH_2]_3.CH_2OH$, Schmp. 40° (B. **23**, R. 500).

4. Phenylaldehydketone.

α-Aldehydketone. **Phenylglyoxal,** *Benzoylformaldehyd* $C_6H_5CO.CH(OH)_2$, Schmp. 73°, der wasserfreie Aldehyd siedet bei 142° (125 mm); riecht stechend. Es entsteht aus seinem Aldoxim, dem Isonitrosoacetophenon, durch Kochen der Natriumbisulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (B. **22**, 2557). Durch Alkalien wird es in Mandelsäure (S. 245) umgewandelt, mit o-Diaminen bildet es Chinoxaline (s. d.).

ω-Dichloracetophenon $C_6H_5.CO.CHCl_2$, Sdep. 253° (B. **10**, 531). **ω-Dibromacetophenon** $C_6H_5.CO.CHBr_2$, Schmp. 36° (B. **10**, 2010; A. **195**, 161). **ω-Dibrom-p-jodacetophenon** (B. **24**, 997). **ω-Dichlor-o-nitroacetophenon,** Schmp. 73° (A. **221**, 328). **ω-Dibrom-o-nitroacetophenon,** Schmp. 85° (B. **20**, 2203). **ω-Dibrom-m-nitroacetophenon,** Schmp. 59° (B. **18**, 2240). **ω-Dibrom-p-nitro-**

acetophenon, Schmp. 98° (B. **22**, 204). **m-Brom-ω-dichlor-o-** und **p-amido-acetophenon** (B. **17**. 967).

Isonitrosoacetophenon, *Benzoylformoxim* $C_6H_5CO.CH(N.OH)$, Schmp. 127°, wird aus Acetophenon (S. 178) erhalten (B. **24**, 1382; **25**, 3459). Durch Reduction geht es in Isoindol (S. 243) über. **Phenylglyoxim** $C_6H_5.C(NOH).CH(NOH)$ ist in zwei Modificationen bekannt (vgl. Benzildioxime):

$C_6H_5.C$——$C.H$ / $N.OH$ $N.OH$ (?) — Phenylamphiglyoxim, Schmp. 168°
$C_6H_5.C$—$C.H$ / $HO.N$ $N.OH$ (?) — Phenylantiglyoxim, Schmp. 180°.

Das Phenylamphiglyoxim entsteht aus ω-Dibromacetophenon und aus Isonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin, mit HCl-Gas in absolutem Aether behandelt geht es in die Antimodification über, die sich beim Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln in die Amphimodification zurückverwandelt (B. **24**, 3497).

α- u. **β-Phenylglyoxalphenylhydrazon**, Schmp. 142° und 129° (B. **22**, 2557).

Phenylglyoxalphenylosazon $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CH(:N.NHC_6H_5)$, Schmp. 152° (s. Benzoylcarbinolphenylhydrazon) (B. **22**, 2558). **Phenylglyoxalmethylphenylosazon**, Schmp. 152° (B. **21**, 2597).

p-Toluylformaldehyd $CH_3C_6H_4CO.CH(OH)_2$, Schmp. 101° (B. **22**, 2560).

Anthroxanaldehyd $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C—CHO \\ [2]N>O\end{matrix}\right.$, Schmp. 72°, entsteht aus o-Nitrophenylglycidsäure (S. 251) (B. **16**, 2222).

β-Ketonaldehyde. Als β-Ketonaldehyd fasste man früher die als *Formylacetophenon* oder *Benzoylacetaldehyd* bezeichnete Verbindung auf, in der jedoch ebenso wie im Formylaceton ein ungesättigtes Ketol: Oxymethylenacetophenon (s. d.) vorliegt, das später bei den Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette abgehandelt wird. Das Oxymethylenacetophenonnatrium giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat das **Benzoylacetaldoxim** $C_6H_5.CO.CH_2.CH:N.OH$, Schmp. 86°, das mit Essigsäureanhydrid: Cyanacetophenon (S. 255), mit Acetylchlorid das isomere Phenylisoxazol (s. d.) liefert.

γ-Ketonaldehyde: **Benzoylpropionaldehyd** $C_6H_5CO.CH_2CH_2CHO$, Sdep. 245°.

5. Phenylparaffindiketone.

α-Diketone oder *Orthodiketone* entstehen aus ihren Monoximen, den Phenylisonitrosoketonen (vgl. Phenylglyoxal) durch Destillation mit verdünnten Säuren (I, 319) oder durch Erwärmen mit Amylnitrit (B. **21**, 2177). **Acetylbenzoyl** $C_6H_5.CO.CO.CH_3$, Sdep. 214°, gelbes, stechend riechendes Oel (B. **21**, 2119, 2176). **α-Oximidopropiophenon** $C_6H_5.CO.C(:NOH).CH_3$, Schmp. 113°, aus Methylbenzoylessigester mit salpetriger Säure.

Diisonitrosoanetholhyperoxyd $CH_3O[4]C_6H_4.C$——$C.CH_3$ (NO—ON), Schmp. 97°, aus Anethol in Eisessig mit Natriumnitrit (B. **26**, R. 891).

β-Diketone oder *Metadiketone* entstehen neben Acetophenon 1) durch Spaltung der Benzoylacetessigester (B. **16**, 2239), 2) durch Condensation von Säureestern und Ketonen mittelst Natriumaethylat (Claisen, B. **20**, 2178). Die Phenyl-β-diketone verhalten sich wie die aliphatischen β-Diketone. Sie lösen sich in Aetzalkalien, wodurch sie leicht von anderen Diketonen unterschieden werden können, werden durch Eisenchlorid roth gefärbt und condensiren sich mit Hydroxylamin zu *Isoxazolen* (s. d.) (B. **21**, 1150), mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen (s. d.), wie die Oxymethylen-β-ketone. Eingehend ist das Benzoylaceton untersucht.

Benzoylaceton, *Acetylacetophenon* $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$, Schmp. 60°, Sdep. 261°, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es entsteht aus Benzoylacetessigester, aus Aethylbenzoat und Aceton oder Aethylacetat und Acetophenon mit alkoholfreiem Natriumaethylat. Ueber die Addition von CNH an Benzoylaceton s. B. **27**, 1571; über die Einwirkung von Harnstoff und Guanidin s. J. pr. Ch. [2] **48**, 489. **o-Nitrobenzoylaceton**, Schmp. 55° (A. **221**, 332).

Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Valeryl-acetophenon, Sdep. 172° (30 mm), 174° (24 mm), 170° (26 mm), 183° (30 mm) (B. **20**, 2181).

Phenylacetylaceton $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, Sdep. 266°, entsteht durch Spaltung von Phenylacetyl-acetessigester (B. **18**, 2137).

γ-Diketone. **Acetophenonaceton**, *Phenacylaceton* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, gelbes nicht unzersetzt siedendes Oel; entsteht durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (S. 257) (B. **17**, 2756). Als *γ*-Diketon (I, 318) geht es leicht in Phenylmethyl-furfuran, -thiophen und -pyrrol über.

Triketone. Das Monoxim eines Triketons ist das **Isonitrosobenzoylaceton** $C_6H_5CO.C(NOH).CO.CH_3$, Schmp. 24° (B. **17**, 815).

6. Phenylparaffinalkoholsäuren.

A. **Monoxyalkoholsäuren.** Aehnlich wie die aliphatischen Alkoholsäuren entstehen auch Phenylalkoholcarbonsäuren 1) durch Reduction entsprechender Ketonsäuren, 2) aus Aldehyden und Ketonen (B. **12**, 815) durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des *α*-Oxysäurenitrils, 3) aus den entsprechenden monohalogensubstituirten Säuren, 4) aus ungesättigten Monocarbonsäuren u. s. w.

α- und *β*-**Oxysäuren. Mandelsäure, Phenylglycolsäure** $C_6H_5.\overset{*}{C}HOH.CO_2H$ ist isomer mit den Kresotinsäuren (S. 218) und den Oxymethylbenzoësäuren (S. 227) oder Carbinolbenzoësäuren. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt daher wie die Gährungsmilchsäure (I, 329) in einer inactiven spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen auf.

Paramandelsäure, *inactive Mandelsäure*, Schmp. 118°, entsteht 1) aus Benzaldehyd, Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 239, 1965), 2) aus Benzoylameisensäure (S. 252) durch Reduction mit Natriumamalgam, 3) aus Phenylchloressigsäure beim Kochen mit Alkalien (B. **14**, 239), 4) aus *ω*-Dibromacetophenon (S. 243) oder Phenylglyoxal (S. 243) durch Einwirkung von Alkalien: $C_6H_5CO.CHO \rightarrow C_6H_5CHOH.CO_2H$.

Die Bildung von Alkohol und Carbonsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Benzaldehyd extramolekular vollzieht (S. 166), geht bei dem Uebergang des Phenylglyoxals in Mandelsäure intramolekular vor sich (vgl. I, 314). Ueber die Bildung der Paramandelsäure aus Links- und Rechtsmandelsäure siehe weiter unten.

100 Th. Wasser lösen 15,9 Th. Paramandelsäure bei 20°. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zunächst zu Benzoylameisensäure, dann zu Benzoësäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Phenylessigsäure (S. 186) mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Phenylchlor- oder Phenylbromessigsäure über.

Links- und Rechtsmandelsäure schmelzen bei 133°. Sie besitzen dasselbe, aber entgegengesetzte molekulare Drehungsvermögen. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie Paramandelsäure. Die Linksmandelsäure, *natürliche Mandelsäure*, entsteht aus Amygdalin (s. d.) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (1848 Wöhler, A. **66**, 240). Durch Gährung von paramandelsaurem Ammonium mit *Penicillium glaucum* wird die Linksmandelsäure aufgezehrt und es hinterbleibt die Rechtsmandelsäure. Durch einen *Schizomyceten* wird dagegen aus Paramandelsäure die Rechtsmandelsäure erst zerstört und Linksmandelsäure bleibt übrig (Lewkowitsch, B. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden. Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure in aequimolekularen Mengen, so entsteht inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160°, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Abkömmlinge der Paramandelsäure: Methyl- und Aethylester, Schmp. 52° und 34° (B. **28**, 259). Methyläthersäure, Schmp. 71°. Dimethylätherester, Sdep. 246° (A. **220**, 40). Acetylaethylester, Schmp. 74°. **Mandelsäurechloralid** (I, 335), Schmp. 82° (A. **193**, 40). Amid, Schmp. 131° (B. **25**, 2212).

Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$, farbloses, bei —10° erstarrendes Oel, das bei 170° in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Mit rauchender Salzsäure geht es beim Stehen in das Amid, beim Erhitzen in Phenylchloressigsäure über (B. **14**, 1967).

p-Brom- und **p-Jodmandelsäure** schmelzen bei 117° und 133° (B. **24**, 997; **25**, 3467). o-, m-, **p-Nitromandelsäure** schmelzen bei 140°, 119° und 126° (B. **20**, 2203; **22**, 208).

o-Amidomandelsäure, *Hydrindinsäure* $NH_2[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ ist in freiem Zustand nicht beständig. Ihr Natriumsalz $C_8H_8NO_3Na + H_2O$ entsteht durch Reduction von Isatin mit Natriumamalgam, aus seiner concentrirten Lösung scheiden Säuren das

Dioxindol, o-*Amidomandelsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH)CO \\ [2]NH\text{———}\end{cases}$ ab, das sich auch durch Kochen von Isatin und Zinkstaub, Wasser und etwas Salzsäure bildet. **Acetyldioxindol**, Schmp. 127°, geht mit Barytwasser in die **o-Acetamidomandelsäure** $CH_3CO[2]NHC_6H_4CH(OH)CO_2H$, Schmp. 142°, über, die auch durch Reduction von Acetylisatinsäure entsteht. Durch Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam wird sie in Oxindol (s. d.) umgewandelt.

Ein Abkömmling der p-Amidomandelsäure ist der **p-Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol** (S. 177).

o-Oxymandelsäure, syrupöse Masse, aus Salicylaldehyd, Blausäure und aus o-Oxyphenylglyoxylsäure. Ihr Lacton schmilzt bei 49° und siedet bei 237° (B. **14**, 1317; **17**, 974). **p-Methoxymandelsäure**, Schmp. 93°, aus Anisaldehyd (B. **14**, 1976).

Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$, Schmp. 78°, entsteht aus Mandelsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° und aus ihrem Chlorid mit Wasser. Chlorid $C_6H_5CHCl.COCl$, Sdep. 125° (45 mm), aus Mandelsäure mit PCl_5 (A. **279**, 122).

Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$, Schmp. 83°. Aethylester, Sdep. 145° (10 mm) (B. **24**, 1877), geht mit Cyankalium erhitzt in Diphenylbernsteinsäureester über. Nitril, aus Benzylcyanid und Brom, geht

beim Erhitzen für sich in Stilben (s. d.), mit Cyankalium in Stilben oder in Dicyandibenzyl (s. d.), mit alkoholischem Kali in Stilbendicarbonsäure oder Diphenylmaleïnsäure über.

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2).CO_2H$ schmilzt bei 256° und zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Benzylamin. Sie entsteht 1) aus Phenylbromessigsäure mit wässerigem Ammoniak (B. **11**, 2002), 2) aus ihrem Nitril beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **13**, 383), 3) durch Reduction des Oxims oder des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (A. **227**, 344). Methylester, Schmp. 32°. Cyclisches Doppelsäureamid (I, 353) $C_6H_5.CH<\begin{smallmatrix}CO-NH\\NH-CO\end{smallmatrix}>CH.C_6H_5$ schmilzt unter Zersetzung bei 274° (B. **24**, 4149). Nitril, gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zersetzlich. Es entsteht aus Mandelsäurenitril mit Ammoniak.

Durch Einwirkung von Methylamin, Anilin und ähnlichen Basen auf Phenylbromessigsäure wurden alkylirte und phenylirte Phenylamidoessigsäuren erhalten (B. **15**, 2031).

Von den Alphylglycolsäuren möge noch die p-**Isopropylmandelsäure**, aus Cuminaldehyd, Blausäure und Salzsäure dargestellt, angeführt werden, die mittelst Chinin ebenfalls in ihre activen Isomeren zerlegt wurde (B. **26**, R. 89).

Phenyloxypropionsäuren, Phenylmilchsäuren sind vier Structurisomere denkbar und bekannt, die sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:

CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
$C_6H_5.COH$	$CHOH$	$C_6H_5.CH$	CH_2
CH_3	$C_6H_5.CH_2$	CH_2OH	$C_6H_5.CHOH$
α-Phenylmilchsäure, Atrolactinsäure	β-Phenylmilchsäure	α-Phenylhydracrylsäure, Tropasäure	β-Phenylhydracrylsäure.

1. **Atrolactinsäure**, *α-Phenylmilchsäure* $C_9H_{10}O_3 + {}^1/_2H_2O$ schmilzt wasserhaltig bei 90°, wasserfrei bei 94°. Sie entsteht beim Kochen von α-Bromhydratropasäure mit Sodalösung, aus Hydratropasäure (S. 187) mit MnO_4K, aus ihrem Nitril, dem Additionsproduct von Blausäure an Acetophenon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (B. **14**, 1980). Sie zerfällt mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

Der Atrolactinsäure entsprechen die α-**Chlor**- und α-**Bromhydratropasäure**, Schmp. 73° und 93°, die aus ihr beim Stehen mit den conc. Halogenwasserstoffsäuren entstehen (A. **209**, 3). α-**Amidohydratropasäure** sublimirt bei 260° ohne zu schmelzen (B. **14**, 1981).

2. **Tropasäure**, *α-Phenylhydracrylsäure* ist in einer inactiven, spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen bekannt.

Die **inactive Tropasäure**, Schmp. 117°, entsteht aus den Alkaloïden Atropin und Hyoscyamin beim Erwärmen (60°) mit Barytwasser, neben Tropin (s. d.) (A. **138**, 233; B. **18**, 254). Synthetisch wurde sie aus Atropasäure, dem Spaltungsproduct der Atrolactinsäure, bereitet, indem man dieselbe mit conc. Salzsäure in β-Chlorhydratropasäure umwandelte, die mit Kaliumcarbonatlösung gekocht in inactive Tropasäure übergeht:

$$\begin{matrix}CO_2H\\C_6H_5.COH\\CH_3\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}CO_2H\\C_6H_5.C\\CH_2\end{matrix}\xrightarrow{HCl}\begin{matrix}CO_2H\\C_6H_5.CH\\CH_2Cl\end{matrix}\xrightarrow[CO_3K_2]{H_2O}\begin{matrix}CO_2H\\C_6H_5.CH\\CH_2OH\end{matrix}$$

Atrolactinsäure Atropasäure β-Chlorhydratropasre Tropasäure.

Rechts- und **Linkstropasäure**, Schmp. 128° und 123°, lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen, und werden so aus Tropasäure dargestellt. Das schwerer in verdünntem Alkohol lösliche rechtstropasaure Chinin schmilzt bei 186°, das linkstropasaure Chinin bei 178° (B. **22**, 2591).

β-**Chlor-** und β-**Bromhypratropasäure** schmelzen bei 87° und 93°. β-**Amidohydratropasäure** schmilzt bei 119° (A. **209**, 3).

3. **β-Phenylmilchsäure**, *Benzylglycolsre* $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 97°, entsteht aus Phenylacetaldehyd mit Blausäure und Salzsäure und beim Erhitzen von Benzyltartronsäure (S. 258). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Phenylacetaldehyd (S. 173) und Ameisensäure (I, 328).

Phenylalanin, *β-Phenyl-α-amidopropionsre* $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylamin und ein cyclisches Doppelsäureamid $C_6H_5CH_2.CH\langle{}^{CO-NH}_{NH-CO}\rangle CH.CH_2C_6H_5$, Schmp. 290° (I, 353; II, 246) (A. **219**, 188; **271**, 169). Es findet sich neben Asparagin (I, 477) in den Keimlingen von *Lupinus luteus* und entsteht auch durch Fäulniss oder durch chemische Spaltung von Eiweiss (I, 560) (B. **16**, 1711). Es bildet sich aus seinem Nitril, dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der β-Phenylmilchsäure, mit Salzsäure, ferner durch Reduction von α-Amidozimmtsäure (B. **17**, 1623) und von α-Isonitroso-β-phenylpropionsäure (A. **271**, 169). **Benzoylphenylalanin**, Schmp. 182°, aus Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction (A. **275**, 15).

o- und p-**Nitrophenylmilchsäure** entstehen beim Nitriren von Phenylmilchsäure. Die o-Säure giebt bei der Reduction **Oxyhydrocarbostyril** (S. 206, 249) $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2-CH.OH\\ [2]NH-CO\end{cases}$, Schmp. 197°, die p-Säure: p-**Amido-β-phenylmilchsäure** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(OH)CO_2H$, die bei 188° unter Zersetzung schmilzt.

o-**Oxyphenylmilchsäure**, *Salicylmilchsre* $HO[2]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$, syrupöse Masse. Sie entsteht aus o-Oxyphenylbrenztraubensäure (S. 254) mit Natriumamalgam (B. **18**, 1188). Ihr inneres Phenolalkoholanhydrid ist die **Hydrocumarilsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH.CO_2H\\ [2]O-\!\!-\!\!-\end{cases}$, Schmp. 118°, das Reductionsproduct der Cumarilsäure (A. **216**, 166). p-**Oxyphenylmilchsäure** schmilzt wasserfrei bei 144°. Sie entsteht aus p-Amidophenylalanin mit überschüssiger salpetriger Säure (A. **219**, 226).

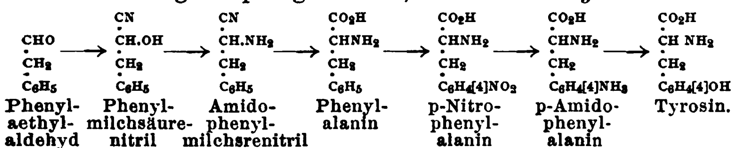
p-**Nitrophenylalanin** $NO_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2)CO_2H$ zersetzt sich bei 240°. Es wird durch Nitriren von Phenylalanin erhalten.

p-**Amidophenylalanin** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, entsteht aus p-Nitrophenylalanin und p-Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure durch Reduction.

Tyrosin, p-*Oxyphenylalanin* $HO[4]C_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$, Schmp. 235°. Es findet sich in der Leber bei gestörter Function, in der Milz, Pankreasdrüse und in altem Käse (τυρός). Es entsteht aus vielen thierischen Substanzen, wie Harn, Haaren, Eiweiss beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss neben Leucin, Asparaginsäure u. a. m. (I, 560). Künstlich wurde es aus p-Amidophenylalanin mit der aequimolekularen Menge salpetriger Säure erhalten.

Geschichte. Entdeckt wurde das Tyrosin von Liebig, der es 1846 durch Schmelzen von frisch bereitetem Käse mit Kali erhielt (A. **57**, 127; **62**, 269). Der Aufbau des Tyrosins, vom Phenylacetaldehyd ausgehend, gelang 1883 E. Erlenmeyer sen. und Lipp (A. **219**, 161).

Aufbau des Tyrosins: *Phenylacetaldehyd* (S. 173) giebt mit Blausäure *Phenylmilchsäurenitril*, das sich mit Ammoniak zu dem *Nitril* des *Phenylalanins* umsetzt. Letzteres geht mit Salzsäure in *Phenylalanin* über, aus dem durch Nitriren p-Nitrophenylalanin entsteht. Behandelt man das Reductionsproduct des p-Nitrophenylalanins, das p-*Amidophenylalaninchlorhydrat*, mit der aequimolekularen Menge salpetriger Säure, so liefert es *Tyrosin*:



Eigenschaften und Verhalten. Es löst sich in 150 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zugabe von mit viel Wasser versetzter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelroth gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270° erhitzt zerfällt es in CO_2 und Oxyphenylaethylamin $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2NH_2$. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, NH_3 und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure (S. 219), durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure (A. **219**, 226).

4. **β-Phenylhydracrylsäure,** *gew. Phenylmilchsäure* $C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$, Schmp. 93°, entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Wasser (A. **195**, 138) und durch Reduction von Benzoylessigester, sowie von α-Chlor-β-phenylhydracrylsäure, dem Additionsproduct von ClOH an Zimmtsäure, mit Natriumamalgam. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich den aliphatischen β-Oxysäuren (I, 335), schon bei 190° in Wasser und Zimmtsäure neben wenig Styrol. Beim Zusammenbringen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren geht sie in β-Halogenhydrozimmtsäuren (s. u.) über.

o-, m-, **p-Nitrophenyl-milchsäure** oder *-hydracrylsäure* $NO_2C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$, Schmp. 126°, 105°, 132°. Die drei Isomeren entstehen aus den drei Nitro-β-bromhydrozimmtsäuren (s. u.) durch Behandlung mit Natriumcarbonat, wobei in der Kälte zugleich o-, m-, **p-Nitrophenyl-milchsäurelacton,** *-hydracrylsäurelacton* $\overset{O-CO}{NO_2C_6H_4.CH.CH_2}$, Schmp. 124°, 98°, 92°, gebildet werden, die einzigen bekannten β-Lactone (B. **17**, 595).

Die o-Nitrophenylmilchsäure bildet sich auch aus dem o-Nitromilchsäurealdehyd (S. 242) durch Oxydation mit Silberoxyd (B. **16**, 2206). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° geht sie in o-Nitrozimmtsäure über. Ihr Lacton zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und o-Nitrostyrol. Durch Reduction der o-Nitrophenylhydracrylsäure entsteht β-Oxyhydrocarbostyril (S. 206, 248).

Durch Erhitzen der drei Nitrosäuren mit alkoholischem Chlorzink entstehen nicht ihre Lactone, sondern ihre Ester (B. **17**, 1659).

β-**Chlor-, Brom-, Jodhydrozimmtsäure** $C_6H_5.CHX.CH_2CO_2H$ schmelzen bei 126°, 137° und 120°. Sie entstehen aus Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser oder Eisessig (B. **11**, 1221) und aus β-Phenylhydracrylsäure (s. d.). Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren, indem zunächst β-Oxysäuren entstehen (S. 249), in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, CO_2 und Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ gespalten.

o-, m-, p-**Nitro-β-bromhydrozimmtsäure** $NO_2C_6H_4CHBr.CH_2.CO_2H$ entstehen durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an die drei Nitrozimmtsäuren (B. **17**, 596, 1494) (s. auch Nitrophenylmilchsäurelactone S. 249).

β-**Amidohydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH(NH_2)CH_2CO_2H$, Schmp. 120° (B. **17**, 1498; A. **200**, 97).

γ- und δ-Oxysäuren. Von den Phenyloxybuttersäuren an sind γ-Oxysäuren bekannt, die leicht in Lactone übergehen.

γ-**Phenyl-γ-oxybuttersäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, Schmp. 75°, zerfällt schon bei 65—70° langsam in Wasser und ihr Lacton, Schmp. 37°, Sdep. 306°. Sie entsteht aus β-Benzoylpropionsäure (S. 266) (B. **15**, 889) und aus Phenylbrombuttersäure. Ihr Lacton bildet sich beim Kochen von Phenylisocrotonsäure und von Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (A. **228**, 178).

α-**Phenyl-γ-oxyvaleriansäure**, nur als flüssiges Lacton beständig (B. **17**, 73).

δ-**Phenyl-γ-oxyvaleriansäure**, Schmp. 101°, Lacton Schmp. 33° (A. **268**, 94).

β-**Benzyl-γ-oxyvaleriansäure**, Schmp. 75°, Lacton Schmp. 86° (A. **254**, 215), aus Benzallaevulinsäure.

α-**Benzyl-δ-oxyvaleriansäure** (B. **24**, 2447).

B. **Dioxyalkoholsäuren** werden hauptsächlich durch Oxydation von Phenylolefincarbonsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten (A. **268**, 44; **283**, 338). Die beiden denkbaren Phenylglycerinsäuren sind bekannt.

Atroglycerinsäure, *α-Phenylglycerinsäure* $CH_2OH.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$, Schmp. 146°, entsteht aus α,β-Dibromhydratropasäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien und aus Benzoylcarbinol mittelst Blausäure und Salzsäure (B. **16**, 1292). Sie zerfällt in der Hitze in CO_2 und Phenylacetaldehyd.

Dibromhydratropasäure $CH_2Br.C(C_6H_5)Br.CO_2H$, Schmp. 115°, aus Atropasäure mit Brom. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetophenon, CO_2 und HBr.

Stycerinsäure, *β-Phenylglycerinsäure* $C_6H_5.CHOH.CHOH.CO_2H$, Schmp. 141° unter Zersetzung (A. **268**, 37), wurde aus ihrem Dibenzoylester, dem Einwirkungsproduct von Silberbenzoat auf Zimmtsäuredibromid, durch Verseifen mit alkoholischem Kali und aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit Alkalien oder durch Oxydation von Zimmtsäure mit MnO_4K dargestellt. Sie zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in CO_2 und Phenylacetaldehyd. Mit Bromwasserstoffsäure geht sie in Phenyl-β-brommilchsäure über (B. **16**, 1289). **Dibenzoylsäure**, Schmp. 187°. **Dibenzoylmethylester**, Schmp. 113°. **Dibenzoylaethylester**, Schmp. 109° (B. **12**, 538).

p-**Nitrophenylglycerinsäure**, Schmp. 167°, entsteht aus p-Nitrophenylglycidsäure. o-**Amidophenylglycerinsäure**, Schmp. 218°.

Phenyl-α-chlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$, Schmp. 56°, wasserfrei Schmp. 86°, entsteht aus Zimmtsäure und unterchloriger Säure. Mit Natriumamalgam behandelt geht sie in Phenylmilchsäure, mit Alkalien in Phenylglycidsäure und in Phenylglycerinsäure, mit rauchender Salzsäure in Phenyldichlorpropionsäure über (B. **22**, 3140).

Phenyl-α-brommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBrCO_2H + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 125°, entsteht aus Phenyldibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser (B. **13**, 310). Sie wurde mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **24**, 2831).

Phenyl-α-Jodmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$ schmilzt bei 137° unter Zersetzung, entsteht aus Zimmtsäure mit wässeriger Chlorjodlösung (B. **19**, 2464). o- und **p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure**, Schmp. 119° und 165°. Die o-Verbindung giebt mit Natriumamalgam Indol (B. **18**, 2261; **19**, 2646). **o-Nitrophenyl-α-brommilchsäure**, Schmp. 145° (B. **17**, 219).

Phenyl-α-amidomilchsäure, *Phenylserin* $C_6H_5.CH.(OH).CH(NH_2).CO_2H + H_2O$ zersetzt sich wasserfrei bei 119°, entsteht aus dem mit Natronlauge erhaltenen Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll durch Säuren (A. **284**, 46).

Phenyl-β-chlormilchsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 141°, und **Phenyl-β-brommilchsäure** entstehen aus Phenylglycerinsäure mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren (B. **16**, 1290). o- und **p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure**, Schmp. 125° und 167°, aus den entsprechenden Glycidsäuren mit rauchender Salzsäure (B. **19**, 2646). **o-Nitrophenyl-β-brommilchsäure**, Schmp. 135° (B. **17**, 221).

Zimmtsäuredichlorid, *α,β-Dichlorhydrozimmtsäure* $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$, Schmp. 163°, entsteht aus Zimmtsäure mit Chlor in CS_2 und aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit rauchender Salzsäure (B. **14**, 1867).

Allozimmtsäuredichlorid, zähes Oel, mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2041).

Zimmtsäuredibromid, *α,β-Dibromhydrozimmtsäure*, Schmp. 195°, giebt beim Kochen mit Wasser CO_2, Phenylacetaldehyd, Zimmtsäure und Phenyl-α-brommilchsäure. Sie wurde mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **26**, 1664). Methylester Schmp. 117°, Aethylester Schmp. 69° (B. **22**, 1181).

Allozimmtsäuredibromid, Schmp. 91—93°, mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2039). Methylester Schmp. 52—53°.

o- und **p-Nitro-α,β-dibromhydrozimmtsäure**, Schmp. 180° und 217°. o- und p-Aethylester, Schmp. 71° und Schmp. 110° (A. **212**, 151).

Phenylglycidsäure $C_6H_5.CH\overset{O}{\frown}CH.CO_2H$ wird als bei 0° erstarrendes Oel aus dem Natriumsalz abgeschieden. Sie entsteht aus α- und β-Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Chloressigester (A. **271**, 137). Die Phenylglycidsäure ist sehr unbeständig. Sie zerfällt leicht in CO_2 und Phenylacetaldehyd, beim Kochen mit Wasser entsteht ausserdem Phenylglycerinsäure. Aus den optisch activen Phenyl-α-brommilchsäuren wurden die optisch activen Phenylglycidsäuren in Form ihrer Natriumsalze erhalten.

Nitrophenylglycidsäure $NO_2[2]C_6H_4CH\overset{O}{\frown}CHCO_2H + H_2O$, Schmp. 94°, wasserfrei, Schmp. 125°, aus o-Nitrophenylmilchsäure mit alkoholischem Kali, und aus o-Nitrophenylmilchsäureketon mit Natriumhypochlorit (A. **284**, 135).

Sie zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und *Indigo*. Beim Kochen mit Wasser giebt sie Anthranil und Anthroxanaldehyd (S. 244) (B. **19**, 2649).

p-Nitrophenylglycidsäure schmilzt unt. Zers. bei 186⁰ (B. **19**, 2644).

C. **Trioxyalkoholsäuren.** γ-Phenyltrioxybuttersäure $C_6H_5[CH.OH]_3$ CO_2H geht leicht in das bei 115—117⁰ schmelzende Lacton über, das bei der Reduction Phenyltetrose (S. 242) giebt. Die γ-Phenyltrioxybuttersäure wird von dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhalten (B. **25**, 2556).

7. Phenylparaffinaldehydcarbonsäuren.

Wie bei den aliphatischen ungesättigten Ketolen (I, 312), Oxyolefincarbonsäuren (I, 356) und Oxyketoncarbonsäuren (I, 470) auseinandergesetzt wurden, bilden sich sog. Oxymethylenverbindungen bei der Condensation von Aceton, Essigester, Acetessigester und anderen Körpern mit Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat. Da sich diese Verbindungen in mancher Hinsicht wie Aldehyde verhalten, so nahm man ursprünglich in ihnen die Aldehydogruppe an und erst der ausgesprochen säureartige Charakter hat dazu geführt, sie als *Oxymethylen*verbindungen (I, 312) aufzufassen. Sehr bemerkenswerth ist die Entstehung zweier isomerer Ester bei der Condensation von Phenylessigester und Ameisenester durch Natriumaethylat. Beide Ester liefern mit Phenylhydrazin dieselben Verbindungen. Der eine Ester ist flüssig, der andere fest. Der feste Ester unterscheidet sich von dem flüssigen durch seinen ausgesprochen sauren Charakter, er geht beim Erhitzen in den flüssigen über. Der flüssige Ester verwandelt sich beim Auflösen in Natriumcarbonat in den festen. Demnach sieht man in dem flüssigen Ester den wahren Phenylformylessigester, in dem festen den Oxymethylenessigester (B. **28**, 771).

Phenylformylessigsäureaethylester $CHO.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, flüssig, Sdep. 144⁰ (16 mm), wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

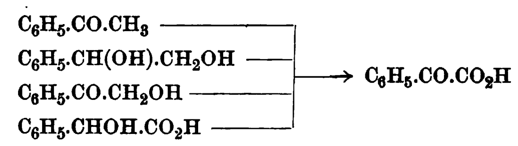
Oxymethylenphenylessigsäureaethylester $CH(OH){:}C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$ schmilzt bei 70⁰, dabei in den flüssigen isomeren Ester übergehend.

8. Phenylparaffinketoncarbonsäuren.

Man kann die Phenylketoncarbonsäuren wie die aliphatischen Ketoncarbonsäuren in α-, β-, γ-Ketoncarbonsäuren eintheilen und in jeder dieser Gruppen Untergruppen bilden, je nachdem die Ketongruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist oder nicht.

A. **α-Ketoncarbonsäuren** entstehen durch Oxydation 1) von Ketonen, 2) von Glycolen, 3) von Ketonalkoholen, 4) von Alkoholcarbonsäuren, kernsynthetisch 5) aus den Cyaniden der Säureradicale durch Verseifung mit kalter conc. Salzsäure, 6) aus Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 2045).

Phenylglyoxylsäure, *Benzoylameisensre* $C_6H_5.CO.CO_2H$, Schmp. 65⁰, isomer mit den Phtalaldehydsäuren, entsteht durch Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (B. **20**, 389), von Phenylglycol, Benzoylcarbinol und Mandelsäure mit Salpetersäure:



Zuerst wurde sie kernsynthetisch durch Verseifen des Benzoylcyanides, ihres aus Benzoylchlorid und Quecksilber- oder Silbercyanid dargestellten Nitrils, erhalten (Claisen). Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl, oder auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Phenylglyoxylsäure ist in Wasser leicht löslich. Sie zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO_2 und Benzaldehyd. Mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate der Säure, auch *Isatin* (s. u.).

Als Ketonsäure verbindet sich die Phenylglyoxylsäure mit Natriumbisulfit und mit Blausäure (s. Phenyltartronsäure). Mit Natriumamalgam wird sie zu Mandelsäure, mit Jodwasserstoffsäure zu α-Toluylsäure reducirt.

Methylester Sdep. 247°. Aethylester Schmp. 257° α-Amid Schmp. 90°. β-Amidhydrat $C_6H_5.CO.CONH_2 + H_2O$, Schmp. 64°. γ-Amid Schmp. 134° (B. **12**, 633; **20**, 397). Anilid Schmp. 63°, aus γ-Benzilmonoxim mit PCl_5.

Benzoylcyanid $C_6H_5.CO.CN$, Schmp. 32°, Sdep. 207°, entsteht bei der Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber und Isonitrosoacetophenon (S. 243) mit Acetylchlorid (B. **20**, 2196). Natrium in absolutem Aether verwandelt es in **Polybenzoylcyanid** $(C_8H_5NO_2)x$, Schmp. 95° (J. pr. Ch. [2] **39**, 260). Durch Alkalien wird das Benzoylcyanid in Benzoësäure und Cyankalium gespalten, mit conc. Salzsäure geht es in Benzoylameisensäure über. **Chlorisonitrosoacetophenon**, *Benzoylformoximsäurechlorid* $C_6H_5.CO.C(:NOH)Cl$, Schmp. 131°, aus Isonitrosoacetophenon (S. 243) durch Chloriren (B. **26**, R. 313).

Phenylhydrazinmethylencarbonsäure $C_6H_5.C(<^{NH}_{NH}).CO_2H$. Das Hydrazinsalz schmilzt bei 119°. **Di-phenylglyoxylsäurehydrazon** $\begin{matrix}C_6H_5.C(:N)CO_2H\\ C_6H_5.C(:N)CO_2H\end{matrix}$. Der Diaethylester schmilzt bei 138° (J. pr. Ch. **44**, 567).

Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon, Schmp. 153° (A. **227**, 341).

(β-), **Syn-Phenylglyoxylsäureoxim**, Schmp. 147°. (α-), **Anti-Phenylglyoxylsäureoxim, Isonitrosophenylessigsäure** $C_6H_5.C(:NOH).CO_2H$, Schmp. 128° (B. **24**, 42). Methylester Schmp. 138°. Dimethylester Schmp. 56° (B. **16**, 519). **Benzoylcyanidoxim** $C_6H_5.C(:NOH)CN$, Schmp. 129° (B. **24**, 3504), aus Benzylcyanid mit Amylnitrit und Natrium, oder salpetriger Säure und Natriumaethylat (A. **250**, 163).

Substituirte Benzoylameisensäuren. o- und p-**Brombenzoylameisensäure**, Schmp. 93—103° und Schmp. 108° (B. **25**, 3298 und **28**, 259).

o-Nitrobenzoylameisensäure $NO_2C_6H_4CO.CO_2H + H_2O$, Schmp. 47°, wasserfrei Schmp. 122°. Amid Schmp. 199°. Nitril Schmp. 54° (B. **23**, 1577). Oxim giebt mit Wasser CO_2 und o-Nitrobenzonitril, mit Alkali gekocht Salicylsäure (B. **26**, 1252). Sie bildet zwei isomere Phenylhydrazone (B. **23**, 2080).

m-Nitrobenzoylameisensäure, Schmp. 77⁰. Amid Schmp. 151⁰. Nitril 230⁰ (145 mm) (B. **14**, 1186).

o-**Amidobenzoylameisensäure**, *Isatinsäure* entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und aus Isatin mit Alkalien. Aus ihrem Bleisalz mit H_2S abgeschieden und unter stark vermindertem Druck bei niederer Temperatur eingedampft bildet sie ein weisses Pulver. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactam oder Lactim über, in das

Isatin, *Isatinsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH-\end{cases}$ oder *Isatinsäurelactim* $C_6H_4\begin{cases}CO\\ N\end{cases}\!\!\geqslant C.OH$ (?), Schmp. 201⁰, das zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten wurde. Es bildet orangerothe Prismen. In Aetzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Entstehung von isatinsauren Salzen. Das Isatin verhält sich zugleich wie ein Keton.

Seine anderen Bildungsweisen und seine Derivate sind später bei den Hydroindolabkömmlingen abgehandelt. Man bezeichnet die auf die Lactamformel zurückführbaren Isatinderivate als Pseudo- oder ψ-Derivate oder n-Derivate, d. h. diejenigen, bei denen die neueingetretene Gruppe am Stickstoff steht, im Gegensatz dazu führt man die wahren Isatinderivate auf die Lactimformel zurück, weil dem freien Isatin die Lactimformel zuzukommen scheint.

Acetylisatinsäure $CH_3CO.NH[2]C_6H_4CO.CO_2H$, Schmp. 160⁰, entsteht aus Acetyl-ψ-isatin (s. d.) durch Behandeln erst mit Alkalien, dann mit Säuren. **Benzoylisatinsäure**, Schmp. 188⁰, aus Benzoyltetrahydrochinolin durch Oxydation mit MnO_4K (B. **24**, 772).

Acetylisatin $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]N{<}_{COCH_3}\end{cases}$ Schmp. 141⁰. **Benzoylisatin** Schmp. 206⁰.

Anthroxansäure $C_6H_4\begin{cases}[1]C\text{———}CO_2H\\ [2]N{>}O\end{cases}$ (?), Schmp. 190⁰, entsteht durch Oxydation von Anthroxanaldehyd (S. 244) mit MnO_4K (B. **16**, 2222).

p-**Dimethylamidophenylglyoxylsäureester** $(CH_3)_2N.C_6H_4CO.CO_2C_2H_5$, Schmp. 187⁰, aus Dimethylanilin und Aethyloxalsäurechlorid (B. **10**, 2081).

o-**Oxyphenylglyoxylsäure**, Schmp. 43⁰, aus Isatinsäure (B. **26**, 221). **Veratroylcarbonsäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, Schmp. 138⁰, und **Piperonoylcarbonsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, Schmp. 148⁰, wurden durch Oxydation von Anethol, von Isoeugenolmethyläther und von Isosafrol (B. **24**, 3488) erhalten.

Homologe Phenylglyoxylsäuren. Von der **m-Tolylglyoxylsäure** leitet sich das sog. **Methylisatin** $CH_3[5]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH-\end{cases}$, Schmp. 184⁰, ab, das aus p-**Methylisatin-p-tolylimid**, Schmp. 259⁰, dem Product der Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Toluidin, durch Kochen mit Salzsäure entsteht (B. **16**, 2262; **18**, 198).

p-Tolylglyoxylsäure . . .	Schmp. 96⁰	(B. **14**, 1750; **20**, 2049).
(p-) [2,5]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	„ 70—80⁰	(J. pr. Ch. [2] **43**, 144).
(m-) [2,4]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	„ 85⁰	(J. pr. Ch. [2] **41**, 485).
(o-) [2,3]-**Xylylglyoxylsäure** . . .	„ 92⁰	(B. **20**, 1766).
Mesitylglyoxylsäure . .	„ 112—116⁰	(B. **24**, R. 741).
[2,4,5]-**Pseudocumylglyoxylsäure** .	„ 75⁰	

2,3,4,6- u. 2,3,5,6-**Tetramethylphenylglyoxylsäure** (B. **19**, 233; **20**, 3099).

Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ schmilzt bei 154⁰ unter Entwicklung von CO_2. Sie entsteht aus α-Benzoylamidozimmtsäure (A. **275**, 8) beim Kochen mit Alkalilauge oder Salzsäure, aus Phenyloxalessigester durch Kochen mit verdünnter SO_4H_2 (A. **271**, 163).

o-**Oxyphenylbrenztraubensäure** $HO.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$ entsteht, ähnlich der Phenylbrenztraubensäure, aus α-Benzoylamido-o-oxyzimmtsäure und Natronlauge. Beim Kochen mit Säuren geht sie in ihr Lacton, das α-**Oxohydrocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO \\ \quad\quad\quad\vdots \\ [2]O—CO\end{cases}$ (?), Schmp. 152⁰, über (B. **18**, 1187).

B. **Phenyl-β-ketoncarbonsäuren** entstehen: 1) durch einen der Acetessigesterbildung ähnlichen Condensationsvorgang aus Benzoësäure- und Fettsäureestern, Acetophenon und Kohlensäureester unter Abspaltung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (s. u. Benzoylessigester); 2) durch Einführung von Alkoholradicalen mit Chloriden, wie Benzylchlorid, in Acetessigester (s. u. Benzylacetessigester); 3) durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Diazoessigester (s. u. Benzoylessigester).

Mit Hydroxylamin geben sie Oximanhydride, Lactoxime oder Isoxazolone, mit Hydrazin und Phenylhydrazin: Hydrazinanhydride, Lactazame oder Pyrazolone.

Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 103⁰ unter Zersetzung in CO_2 und Acetophenon, in derselben Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Eisenchlorid wird sie violettroth gefärbt.

Benzoylessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, Sdep. 148⁰ (11 mm). Bildungsweisen: 1) Er wurde zuerst aus Phenylpropiolsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten (B. **17**, 66). 2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Bromzimmtsäureester (B. **19**, 1392). 3) Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoësäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (B. **20**, 653, 2179). 4) In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon und Kohlensäureester mit Natriumaethylat. 5) Aus Diazoessigester und Benzaldehyd:

$$\left.\begin{array}{ll}
1. & C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2C_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{SO_4H_2} \\
2. & C_6H_5.CH{=}CBr.CO_2C_2H_5 \longrightarrow \\
3. & C_6H_5.CO_2C_2H_5 + CH_3CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5OH} \\
4. & C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_5O.CO_2C_2H_5 \longrightarrow \\
5. & C_6H_5.COH + N_2.CH.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-N_2}
\end{array}\right\} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH_2CO_2C_2H_5 \\ \text{Benzoylessigester.}\end{array}$$

Der Benzoylessigester ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (A. **282**, 155), er riecht nach Acetessigester. Er giebt 1) mit Hydrazin: 3-Phenylpyrazolon, 2) mit Phenylhydrazin: Diphenylpyrazolon, 3) mit Hy-

droxylamin: Phenylisoxazolon, 4) mit Harnstoff: Phenyluracil, 5) mit Guanidin: Imidophenyluracil, 6) mit salpetriger Säure: das Oxim, 7) mit Diazobenzolchlorid: das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureesters (S. 257), 8) mit PCl_5: β-Chlorzimmtsäurechlorid, 9) mit $SOCl_2$: Monochlorbenzoylessigester (B. **26**, R. 17). Seine Natriumverbindung giebt mit Jod: Dibenzoylbernsteinsäureester, mit Halogenalkylen: homologe Benzoylessigester und auch durch Säureradicale sind die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe schrittweise ersetzbar.

Amid Schmp. 112° (A. **266**, 332). Anilid Schmp. 107° (A. **245**, 374).

Benzoylacetonitril, *ω-Cyanacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2CN$, Schmp. 80°, entsteht aus Benzoylcyanessigester (S. 258) beim Kochen mit Wasser, aus Natriumoxymethylenacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge (B. **24**, 133) und aus Imidobenzoylacetonitril oder Imidobenzoylmethylcyanid mil Salzsäure.

Imidobenzoylcyanmethyl $C_6H_5.C(:NH)CH_2CN$, Schmp. 86°, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine trockene ätherische Lösung von Benzonitril und Cyanmethyl oder Acetonitril (B. **22**, R. 327). Mit Hydroxylaminchlorhydrat geht es unter Ersatz der Imido- durch die Oximidogruppe und Addition der letzteren an die Cyangruppe in **Phenylisoxalonimid** $C_6H_5.\overset{N\text{——}}{C}.CH_2.\overset{O}{C}{:}NH$ Schmp. 111°, über (B. **26**, R. 272).

p-Nitrobenzoylessigsäure schmilzt bei 135° unter Zerfall in CO_2 und p-Nitroacetophenon, entsteht aus p-Nitrophenylpropiolsäureester mit SO_4H_2, während der o-Ester in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt wird (B. **17**, 326). Methyl- und Aethylester schmelzen bei 106° und 74°.

Methylbenzoylessigester, Sdep. 226° (225 mm), giebt mit salpetriger Säure: α-Isonitrosopropiophenon (B. **21**, 2119). **Aethyl-** und **Diaethylbenzoylessigester**, Sdep. 210° (90 mm) und 223° (150 mm). **Allylbenzoylessigester**, Sdep. 220° (100 mm). **Benzoyltrimethylencarbonsäure**, Schmp. 148°, zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und **Benzoyltrimethylen** (S. 6, 179) (B. **16**, 2128, 2136).

2,5-Dinitrophenyl- und **2,4,6-Trinitrophenylacetessigester**, Schmp. 94° und 98°, entstehen durch Einwirkung von 2,5-Dinitrobrombenzol und von 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (S. 52) auf Natriumacetessigester (A. **220**, 131; B. **22**, 990; **23**, 2720).

Benzylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CH{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, Sdep. 276°, entsteht aus Natriumacetessigester mit Benzylchlorid (A. **204**, 179) und giebt durch Ketonspaltung: Benzylaceton (B. **15**, 1875) (S. 179), durch Säurespaltung: Phenylpropionsäure (S. 187).

D. γ-**Ketoncarbonsäuren.** **β-Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.CH_2CH_2.CO_2H$, Schmp. 116°, entsteht 1) durch Condensation von Benzol und Bernsteinsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (B. **20**, 1376), 2) durch Reduction von β-Benzoylacrylsäure (S. 284), 3) aus Benzoylisobernsteinsäure (S. 259) durch Abspaltung von CO_2, 4) aus Phenacylbenzoylessigester durch Ketonspaltung, 5) aus Blausäureadditionsproducten des Zimmtaldehyds durch Verseifen mit Salzsäure (B. **28**, 1724):

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH{<}^{CN}_{OH} \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2CH_2.CN\ (?) \longrightarrow C_6H_5.COCH_2CH_2CO_2H.$$

Durch Reduction geht die β-Benzoylpropionsäure in γ-Phenylbutyrolacton, durch P_2S_5 in Phenyloxythiophen (B. **19**, 553) über (vgl. Laevulinsäure I, 374). Sie giebt zwei isomere Oxime, Schmp. 129° und 92° (B. **25**, 1932).

α-**Phenyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH<^{CO_2H}_{CH_2CO.CH_3}$, Schmp. 126⁰, entsteht aus Phenylacetbernsteinsäureester (B. **17**, 72; **18**, 790). *β*-**Benzyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH_2.CH<^{CH_2.CO_2H}_{CO.CH_3}$, Schmp. 98⁰, aus *β*-Benzallaevulinsäure (A. **254**, 202), s. Benzalangelicalacton. *β*-**Phenyl-*γ*-acetylbuttersäure** $C_6H_5CH<^{CH_2CO_2H}_{CH_2CH_2.COCH_3}$, Schmp. 83⁰, aus Phenyldihydroresorcin mit Alkalien oder Säuren (B. **26**, 2057).

9. Phenyl-alkoholketoncarbonsäuren. **Benzoylglycolsäure** $C_6H_5.CO.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 125⁰ (B. **16**, 2133). **Phenyl-*γ*-keto-*α*-oxybuttersäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 125⁰, entsteht aus ihrem Trichlorid, dem Chloralacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_3$, Schmp. 76⁰ (B. **26**, 557).

10. Diketoncarbonsäuren. **Benzoylglyoxylsäure** $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$. Von dieser Säure sind das *α*-Oxim und das *α*-Phenylhydrazon des Aethylesters aus Benzoylessigester (S. 255) mit salpetriger Säure (B. **16**, 2133) und mit Diazobenzolchlorid (B. **21**, 2120) erhalten worden: **Benzoylisonitrosoessigester** $C_6H_5.CO.C(:NOH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 121⁰. **Benzoyl-*α*-phenylhydrazonglyoxylsäureester** $C_6H_5.CO.C(:N.NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, Schmp. 65⁰.

Chinisatinsäure, o-Amidobenzoylglyoxylsäure $NH_2[2]C_6H_4CO.CO.CO_2H$ geht bei 120⁰ in Wasser und ihr Lactam oder Lactim über. Sie entsteht durch Oxydation von *β*,*γ*-Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid. Ihr Lactam oder Lactim, das **Chinisatin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO\\ \vdots \\ [2]NH.CO\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_5\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO\\ \vdots \\ [2]N{=}C.OH\end{matrix}\right.$ schmilzt bei 255—260⁰ (B. **17**, 985).

Benzoylbrenztraubensäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$, Schmp. 157⁰, wird aus ihrem Aethylester, Schmp. 43⁰, dargestellt, dem Condensationsproduct von Acetophenon und Oxalester (B. **21**, 1131). Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

Benzoylacetessigester $C_6H_5.CO.CH<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$ entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumacetessigester. Er giebt bei der Spaltung Benzoylaceton (B. **18**, 2131). **o-Nitrobenzoylacetessigester** (A. **221**, 323).

Acetophenonacetessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2CH<^{CO_2H}_{COCH_3}$ schmilzt bei 130—140⁰ unter Zerfall in CO_2 und Acetonphenonaceton (S. 245). Ihr Aethylester entsteht aus *ω*-Bromacetophenon (S. 243) und Natriumacetessigester (B. **16**, 2866). Der Aethylester giebt wie Acetophenonaceton leicht ein Furfuranderivat.

11. Phenyldicarbonsäuren. Wie die aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren (I, 421), kann man auch die Phenylparaffindicarbonsäuren in Malonsäuren, Aethylenbernsteinsäuren u. s. w. eintheilen.

Phenylmalonsäuren. **Phenylmalonsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 152⁰ unter CO_2 Abspaltung und Bildung von Phenylessigsäure. Ihr Ester, Sdep. 171⁰ (14 mm), entsteht aus Phenyloxalessigester durch Kohlenoxydabspaltung (B. **27**, 1091). **Dinitrophenylmalonsäureester** $(NO_2)_2.C_6H_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 51⁰, entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol auf Natriummalonsäureester (B. **21**, 2472; **22**, 1232; **23**, R. 460; **26**, R. 10).

Benzylmalonsäure, *β-Phenylisobernsteinsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, Schmp. 117⁰, entsteht aus ihrem Ester, der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, und durch Reduction von Benzalmalonsäure (S. 284) (A. **218**, 139).

o- und p-**Nitrobenzylmalonsäureester** (B. **20**, 434). **Methylbenzylmalonsäure** (A. **204**, 177).

Phenylbernsteinsäuren. **Phenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 167⁰, entsteht aus *ω*-Chlorstyrol $C_6H_5CH:CHCl$ mit Cyankalium, aus Phe-

nylacetbernsteinsäureester (S. 259) durch Spaltung mit sehr concentrirter Kalilauge, aus Phenylaethantricarbonsäure (S. 259) und aus sog. Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_8$. Anhydrid Schmp. 54⁰ (B. **23**, R. 573).

Phenylmethylbernsteinsäuren $\begin{matrix} C_6H_5.CHCO_2H \\ CH_3.CHCO_2H \end{matrix}$ wurden in zwei Modificationen erhalten vom Schmp. 170⁰ und 192⁰ (B. **24**, 1876).

Benzylbernsteinsäure $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2CH.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 161⁰, entsteht aus dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumaethantri- oder tetracarbonsäureester (B. **17**, 449), sowie durch Reduction von Phenylitaconsäure (B. **23**, R. 237). Anhydrid Schmp. 102⁰.

12. Phenyl-alkoholdicarbonsäuren. **Benzyltartronsäure** $C_6H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$ schmilzt bei 143⁰ unter Zerfall in CO_2 und α-Phenylmilchsäure (S. 248). Sie entsteht aus **Benzylchlormalonsäureester,** dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlormalonsäureester mit Kalilauge (A. **209**, 243).

β-Methoxybenzylmalonsäure $C_6H_5.CH(OCH_3).CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 115⁰ unter Zerfall in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, aus deren Ester der β-Methoxybenzylmalonsäureester durch Anlagerung von Natriumaethylat entsteht (B. **27**, 289).

Phenyläpfelsäuren. **α-Phenyl-α-oxybernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5C(OH)CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ Schmp. 187⁰, entsteht aus Phenylbernsteinsäure durch Einwirkung von Brom, Phosphor und Wasser.

α-Phenyl-β-oxybernsteinsäure $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO_2H \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$ schmilzt bei 150—160⁰, entsteht aus Phenylformylessigester, Blausäure und Salzsäure (B. **23**, R. 573).

Phenylitamalsäure wird in Form ihrer *Lactonsäure*, der **Phenylparaconsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH\text{—}CO_2H \\ O\text{—}CO>CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 109⁰, erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (I, 478) (A. **256**, 63). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus der Phenylparaconsäure Salze der Phenylitamalsäure, aus deren Lösung wieder Phenylparaconsäure abgeschieden wird. Die Phenylparaconsäure zerfällt beim Destilliren in CO_2, Phenylbutyrolacton (S. 250) und Phenylisocrotonsäure (S. 274), welche weiter α-Naphtol (s. d.) bildet. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Phenylparaconsäureester entsteht Phenylitaconsäure (S. 285).

o-, m-, p-**Chlorphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation der Monochlorbenzaldehyde mit bernsteinsaurem Natrium und liefern drei gechlorte Naphtole (B. **21**, R. 733).

α- und **β-Methylphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure und geben Methyl-α-naphtole (A. **255**, 257).

α-Phenylvalerolactoncarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO>O \\ CO_2H.CH.CH\text{—}CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 167⁰, entsteht durch Reduction von Phenylacetbernsteinsäureester (B. **18**, 791).

13. Phenylketondicarbonsäuren. **Benzoylmalonsäureester** $C_6H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ und **o-Nitrobenzoylmalonsäureester** entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von o-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester (B. **20**, R. 381). Letzterer giebt durch Reduction Chinolinderivate (B. **22**, 386).

Benzoylcyanessigsäuremethylester $C_6H_5.CO.CH<^{CO_2CH_3}_{CN}$, Schmp. 74⁰, entsteht aus Cyanessigsäuremethylester (I, 432) und Benzoylchlorid. Aethyl-

ester, Schmp. 41°, aus Benzoylessigester und Chlorcyan, giebt beim Kochen mit Wasser: Cyanacetophenon (S. 256).

Benzoylisobernsteinsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus ω-Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (B. **18**, 3324).

Phenyloxalessigester $\overset{C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5}{\underset{CO_2C_2H_5}{\dot{}}}$ entsteht aus Oxalester, Phenylessigester und Natrium (B. **20**, 592); s. Phenylmalonsäure S. 267. **Phenylcyanbrenztraubenester** $\overset{C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5}{\underset{CN}{\dot{}}}$, aus Oxalester, Benzylcyanid und Na (A. **271**, 172), s. Phenylbrenztraubensäure S. 255.

Phenylacetbernsteinsäureester $\overset{C_6H_5.CH.CO_2H}{\underset{CH_3.CO.CH.CO_2H}{\dot{}}}$, aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (B. **17**, 71).

Benzylacetbernsteinsäureester $\overset{C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H}{\underset{CH_3.CO.CH.CO_2H}{\dot{}}}$, aus Natriumacetbernsteinsäureester und Benzylchlorid (B. **11**, 1058).

14. Phenyl-oxyketondicarbonsäuren. **Ketophenylparaconsäureester** $C_6H_5.CH.CH—CO_2C_2H_5$ / $O—CO>CO$ (B. **26**, 2144).

15. Phenyltricarbonsäuren. **Phenylcarboxylbernsteinsäure, Phenyläthantricarbonsäure** $\overset{C_6H_5.CH.CO_2H}{\underset{CH(CO_2H)_2}{\dot{}}}$, ihr Ester entsteht aus Phenylchloressigester und Natriummalonsäureester (A. **219**, 31). Die Säure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (B. **23**, R. 573).

Anhang. An die Phenylpolyalkohole und die Verbindungen, die als Oxydationsproducte derselben aufgefasst werden können, schliessen sich eine Anzahl von Verbindungen, die sich von den zuletzt beschriebenen Körperklassen so ableiten, dass ausser der einen aliphatischen Seitenkette noch eine zweite oder mehr Gruppen, meist Carboxylgruppen, am Benzolring stehen. Die meisten der hierher gehörigen Verbindungen sind o-Diderivate des Benzols, o-Phenylenderivate, theils von der o-Phtalsäure ausgehend gewonnen, theils, was besonders bemerkenswerth ist, bei der Oxydation von Derivaten orthocondensirter Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphtalin, beobachtet. Es mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, von denen einige zu den früher (S. 238) abgehandelten Dicarbonsäuren, bei denen sich die eine Carboxylgruppe am Kern, die andere in der Seitenkette befindet, in genetischen Beziehungen stehen.

16. Phenylenoxydicarbonsäuren. **o-Carbomandelsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ zerfällt leicht in Wasser und eine Lactoncarbonsäure, die

Phtalidcarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}CH—CO_2H \\ CO>O\end{cases}$, Schmp. 149°, die sich bei 180° in Phtalid und CO_2 spaltet. Sie entsteht durch Reduction der o-Carbophenylglyoxylsäure (B. **18**, 381).

Phtalidessigsäure $C_6H_5\begin{cases}CH—CH_2CO_2H \\ CO>O\end{cases}$, Schmp. 150°, entsteht durch Reduction von Phtalylessigsäure (S. 286) (B. **10**, 1558, 2200).

Normekoninessigsäure $(HO)_2[5,6]C_6H_2\begin{cases}[1]CH—CH_2CO_2H \\ [2]CO>O\end{cases}$, Schmp. 228°, entsteht durch Jodwasserstoff aus **Mekoninessigsäure** $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\begin{cases}[1]CH—CH_2CO_2H \\ [2]CO>O\end{cases}$, dem Product der Condensation von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat (B. **19**, 2295).

Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CHCO_2H \\ [2]CO—O\end{cases}$, Schmp. 153°, ist isomer

mit Phtalidessigsäure. Sie bildet sich bei der Oxydation von Dihydronaphtol (s. d.) mit MnO_4K (B. **26**, 1841).

Phtalidpropionsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH-CH_2CH_2CO_2H \\ [2]CO>O\end{matrix}\right.$, Schmp. 140°, entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure (B. **11**, 1681).

o-Phenylenessigglycollactonsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(CO_2H).O \\ [2]CH_2-CO\end{matrix}\right.$ + $1^1/_2H_2O$, Schmp. 85°, aus Phenylendiessigsäure, Brom, Phosphor und Wasser (B. **26**, 223).

o-Carbophenylglycerinsäurelacton $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(OH).CH.CO_2H \\ [2]CO-O\end{matrix}\right.$, Schmp. 202°, entsteht durch Oxydation von β-Naphtochinon mit Bleichkalklösung. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Lactonsäure unter Abspaltung von Wasser in o-Carbon-α-oxyzimmtsäurelacton über (B. **27**, 198).

17. Ketondicarbonsäuren. **o-Carbophenylglyoxylsäure,** *Phtalonsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO_2H \\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, Schmp. 138—140°, entsteht durch Oxydation von o-Hydrindencarbonsäure (s. d.), Naphtalin, α-Naphtol, β-Naphtol und des Oxychinons von β-Phenylnaphtalin mit MnO_4K (A. **240**, 142). Giebt durch Reduction o-Carbomandelsäure (S. 259).

Trichloracetylbenzoësäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCCl_3 \\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, Schmp. 144°, und **Tribromacetylbenzoësäure**, Schmp. 160°, entstehen durch Einwirkung von Chlor und von Brom in Eisessig auf Phtalylessigsäure (B. **10**, 1556).

o-Carbobenzoylessigsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CH_2CO_2H \\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$ schmilzt bei 90° unter Zerfall in CO_2 und Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232), entsteht aus Phtalylessigsäure beim Auflösen in überschüssiger kalter Natronlauge und Fällen mit Säuren (B. **10**, 1553). **Cyanacetophenon-o-carbonsäure**, Schmp. 136° (B. **26**, R. 371).

Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CO.CH<^{CO_2C_2H_5}_{CN}$, Schmp. 121°, aus Phtalylcyanessigester mit Soda (B. **26**, R. 370).

o-Carbobenzoylpropionsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CH_2.CH_2.CO_2H \\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, Schmp. 137°. Das dieser Säure entsprechende *Doppellacton* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C-CH_2.CH_2.CO \\ CO>O\end{matrix}\right.$ entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (B. **11**, 1680; **18**, 3119).

18. Tri- und Tetracarbonsäuren. **Benzylmalon-o-carbonsäure,** *o-Carbobenzylmalonsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2CH(CO_2H)_2 \\ CO_2H\end{matrix}\right.$ zerfällt bei 190° in Hydrozimmt-o-carbonsäure und CO_2. Ihr Diaethylester entsteht durch Reduction von Phtalylmalonsäureester (A. **242**, 37).

o-, m-, p-**Xylylendimalonsäuretetraethylester** $C_6H_4[CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, durch Reduction der drei entsprechenden **Xylylendichlordimalonsäureester** $C_6H_4[CH_2CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, der Producte der Einwirkung von Natriumchlormalonsäureester auf die ω-Xylylendibromide (B. **21**, 31). Die Xylylendimalonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Phenylendipropionsäuren und $2CO_2$.

19. Oxytri- und -pentacarbonsäuren. **Phtalyldiessigsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[CH_2CO_2H]_2 \\ COO\end{matrix}\right.$, Schmp. 158°, aus **Phtalyldimalonsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C[CH(CO_2H)_2]_2 \\ COO\end{matrix}\right.$ (A. **242**, 80).

20. Ketontricarbonsäuren. **2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure** $(CO_2H)_2[2,6]C_6H_3CO.CO_2H$, Schmp. 238°, entsteht durch Oxydation von Naphtalsäure

(s. d.) mit MnO_4K (B. **26**, 1798). Siehe 2-Methylisophtalsäure (S. 236) und 2-Benzaldehyd-1,3-dicarbonsäure oder 2-Aldehydoisophtalsäure (S. 239).

Iregenondi- und **-tricarbonsäure** $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\ [2]CO.CO_2H\end{cases}$ und $CO_2H[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\ [2]CO.CO_2H\end{cases}$ (B. **26**. 2684).

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte, kohlenstoffhaltige Seitenketten. An sie schliessen sich die Verbindungen mit *ungesättigten Seitenketten*, z. B.:

Phenylaethylen, Styrol	$C_6H_5.CH:CH_2$	Phenylacetylen . .	$C_6H_5C\vdots CH$
Zimmtalkohol, Styron	$C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$		—
Zimmtaldehyd . . .	$C_6H_5.CH:CH.CHO$		—
Zimmtsäure	$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$	Phenylpropiolsäure	$C_6H_5C\vdots C.CO_2H$.

Sie lassen sich auf ähnliche Weise, wie die ungesättigten aliphatischen Substanzen, durch zahlreiche Additionsreactionen in Grenzverbindungen überführen, wie in den vorausgehenden Abschnitten häufig zu erwähnen war.

Ia. Olefinbenzole.

Styrol, *Phenylaethylen*, *Vinylbenzol* $C_6H_5.CH:CH_2$, Sdep. 144°, findet sich im Storax (1—5 pct.), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht: 1) aus Phenylacetylen mittelst Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Methylalkohol, wobei nur 2 H-Atome addirt werden (B. **22**, 1184), 2) aus Zimmtsäure durch Erhitzen mit Kalk (B. **23**, 3269) oder mit Wasser auf 200°, 3) aus Bromaethylbenzol durch Einwirkung von alkoholischem Kali, 4) durch Condensation von Acetylen C_2H_2 beim Erhitzen, 5) aus Vinylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **235**, 331). 6) Am besten gewinnt man es aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 250), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol, CO_2 und HBr zerfällt (B. **15**, 1983). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Das reine Styrol ist optisch inactiv; sp. Gew. 0,925 bei 0°.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure: α-Halogenaethylbenzole (B. **26**, 1709), mit Chlor und Brom: α,β-Dihalogenaethylbenzole (S. 242); mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësänre. Mit Xylol und Schwefelsäure bildet Styrol β-Phenyl-α-tolylpropan, mit Phenol: Oxydiphenylaethan (B. **24**, 3889).

A. In der Seitenkette substituirte Styrole: Die im Vinylrest substituirten Styrolabkömmlinge werden in unmittelbarem Anschluss an das Styrol selbst abgehandelt.

Durch Ersatz von Vinylwasserstoff entstehen zwei Reihen von monosubstituirten Styrolen, die man als α- und als ω-Substitutionsproducte unterscheidet:

α-Bromstyrol $C_6H_5CBr:CH_2$ ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$.

Die α-Halogenstyrole entstehen aus Styrolchlorid und Styrolbromid (S. 242) beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkohol. Kali. Sie riechen stechend, zu Thränen reizend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon (B. **14**, 323). Das α-Chlorstyrol wurde auch aus Acetophenonchlorid (S. 178) mit alkohol. Kali erhalten:

α-Chlorstyrol, Sdep. 190°. **α-Bromstyrol**, Sdep. 150—160° (75 mm).

Die ω-Halogenstyrole werden neben Phenylaethylaldehyd (S. 173) beim Erhitzen von β-Phenyl-α-halogenmilchsäuren (S. 251) erhalten. ω-Chlorstyrol entsteht auch aus ω-Dichloraethylbenzol mit alkoholischem Kali, ω-Bromstyrol auch aus Zimmtsäuredibromid (S. 251) beim Kochen mit Wasser. Mit Wasser erhitzt bilden sie Phenylaethylaldehyd. Die ω-Halogenstyrole sind hyacinthartig riechende Oele. Siehe auch Phenylacetylen (S. 263) und Phenylpropiolsäure (S. 280).

Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$, Sdep. 221° (B. **10**, 533). **Dibromstyrol**, Sdep. 253° (B. **17**, R. 22). **Dijodstyrol**, *Phenylacetylendijodid*, Schmp. 76°, aus Phenylacetylen und Jod (B. **26**, R. 18). **Trijodstyrol**, *Phenyltrijodaethylen* $C_6H_5.CJ:CJ_2$, Schmp. 108°, aus Phenyljodacetylen und Jod in CS_2 (B. **26**, R. 19).

ω-Nitrostyrol, *Phenylnitroaethylen* $C_6H_5.CH:CHNO_2$, Schmp. 58°, entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 190° (B. **17**, R. 527), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (B. **17**, 413). durch Einwirkung von NO_2 auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitrür $C_6H_5.C_2H_2(NO_2)_2.CO_2H$ zersetzt wird (B. **18**, 2438). Es besitzt einen eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und bildet gelbe Nadeln. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten. **Phenylnitropropylen** $C_6H_5CH:C(NO_2)CH_3$, Schmp. 63°, aus Phenylmethacrylsäure (S. 274) mit N_2O_3 (B. **24**, 2773).

Phenylvinylamin, *ω-Amidostyrol* $C_6H_5CH:CHNH_2$, sehr unbeständig, entsteht aus α-Amidozimmtsäure (S. 272) beim Erhitzen (B. **17**, 1622) und aus ω-Nitrostyrol (B. **26**, R. 677).

B. In dem Benzolrest substituirte Styrole: Aus den Nitrophenylbrommilchsäuren (S. 251) entstehen durch Sodalösung in der Kälte, oder aus den β-Lactonen der Phenylbrommilchsäuren durch Kochen mit Wasser die drei Nitrostyrole (B. **16**, 2213; **17**, 595).

o-, m-, p-**Nitrostyrol** $NO_2C_6H_4CH:CH_2$, Schmp. +13°, —5°, +29°. o-**Amidostyrol**, ölförmig, sehr unbeständig. m-**Amidostyrol**, Sdep. 112—115° (12 mm), bildet ein sich leicht polymerisirendes Oel. m-**Azostyrol**, Schmp. 38° (B. **26**, R. 677). p-**Amidostyrol**, Schmp. 81°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure beim Erhitzen und neben p-Amidozimmtsäure bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäureester (B. **15**, 1984).

C. Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Styrole: Aus o- und p-Nitroacetophenon entstehen mit PCl_5 das flüssige o- und das bei 63° schmelzende p-**Nitro-α-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4CCl:CH_2$ (A. **221**, 329). o-**Nitro-ω-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$, Schmp. 58°, entsteht aus o-Nitrozimmtsäure und unterchloriger Säure (B. **17**, 1070). o-**Amidochlorstyrol**, Schmp. 56°, giebt mit Natriumalkoholat auf 170° erhitzt Indol, s. auch o-Oxy-ω-chlorstyrol (S. 263). p,ω-**Dinitrostyrol**, Schmp. 199° (B. **17**, R. 528).

Von den Homologen des Styrols seien erwähnt: m- und p-**Methylstyrol** $CH_3.C_6H_4CH:CH_2$, Sdep. 164° und 170—175° (B. **24**, 1332).

Allylbenzol $C_6H_5.CH{:}CH.CH_3$, Sdep. 174°, entsteht aus Styron durch Reduction mit HJ-Säure (B. **11**, 670). **Isoallylbenzol**, *Propenylbenzol* $C_6H_5.CH_2.CH{:}CH_2$, Sdep. 155°, aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub (A. **172**, 132).

Ib. Acetylenbenzole. Phenylacetylen, *Acetenylbenzol* $C_6H_5C{:}CH$, Sdep. 139°, entsteht 1) aus α-Bromstyrol und 2) aus Acetophenonchlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°, 3) aus Phenylpropiolsäure (S. 280) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Barytumsalzes.

Phenylacetylen ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet, ähnlich dem Acetylen, mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorürlösung: **Phenylacetylensilber** $C_6H_5.CH{:}CAg$, weiss (B. **25**, 1096), **Phenylacetylenkupfer** $(C_6H_5.C{:}C)_2Cu$, hellgelb. Das **Phenylacetylennatrium** $C_6H_5.C{:}CNa$ entflammt an der Luft und bildet mit CO_2: Phenylpropiolsäure (S. 280). Mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt geht das Phenylacetylen in Acetophenon, durch Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub in Styrol (B. **22**, 1184) über.

Phenyljodacetylen $C_6H_5C{:}CJ$, Sdep. 136° (22 mm) (B. **26**, R. 20).

o- und **p-Nitrophenylacetylen** $NO_2C_6H_4C{:}CH$, Schmp. 81° und 152°, entstehen aus o- und p-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Wasser. **o-Amidophenylacetylen** $NH_2.C_6H_4C{:}CH$ bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel. Es entsteht aus o-Amidophenylpropiolsäure und durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge.

Phenylmethylacetylen, *Phenylallylen* $C_6H_5.C{:}C.CH_3$, Sdep. 185°, entsteht aus Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge (B. **21**, 276). **Phenylaethylacetylen**, Sdep. 201°, aus Phenylacetylennatrium und Jodaethyl, sowie aus Phenyljodacetylen und Zinkaethyl.

1c. Diolefinbenzole. p-Divinylbenzol $C_6H_4(CH{:}CH_2)_2$, flüssig, riecht ähnlich wie Petroleum. Es entsteht aus p-Di-α-bromaethylbenzol durch Erhitzen mit Chinolin (B. **27**, 2528).

IIa. Olefinphenole.

Verschiedene Vertreter dieser Körperklasse kommen im Pflanzenreich vor: Chavicol, Chavibetol, Estragol, Anethol, Eugenol, Safrol, Asaron, Apiol u. a. m., sämmtlich phenolartige Abkömmlinge des *Allyl*- und des *Isoallyl*- oder *Propenylbenzols*. *Allyl*haltige Fettkörper, die sich im Pflanzenreich finden, lernten wir früher im Senföl (I, 417) und im Knoblauchöl (I, 149) kennen.

A. **Olefinmonoxybenzole. m-Vinylphenol** $CH_2{:}CH.C_6H_4.OH$, Sdep. 115° (16 mm), entsteht aus m-Amidostyrol (S. 262). o- und **p-Vinylanisol** $CH_2{:}CH.C_6H_4.OCH_3$, Sdep. 198° und 204°, sind aus den entsprechenden Methoxyzimmtsäuren erhalten worden (B. **11**, 515). **o-Oxy-ω-chlorstyrol** HO[2]$C_6H_4CH{:}CHCl$, Schmp. 54°, aus o-Amido-ω-chlorstyrol, giebt mit Kalilauge: Cumaron (s. d.). **o-Thio-ω-chlorstyrol** $HS.C_6H_4.CH{:}CHCl$ s. Benzothiophen.

Allyl- und Propenylphenole. Als gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörigen Allylphenole ist die Umlagerung hervorzuheben, die sie durch heisse alkoholische Kalilauge in die isomeren Propenylverbindungen erfahren:

Methylchavicol . $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH:CH_2$ → $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ Anethol
Methyleugenol . $(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ → $(CH_3O)_2C_6H_3.CH:CH.CH_3$ Methylisoeugenol
Safrol . . $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ → $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH_3$ Isosafrol
Apiol . . $\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH_2.CH:CH_2$ → $\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH:CH.CH_3$ Isoapiol.

Die Propenylderivate unterscheiden sich von den Allylderivaten durch höhere specifische Gewichte, höhere Schmelzpunkte und stärkere Lichtbrechung (B. **22**, 2747; **23**, 862). Mit salpetriger Säure in Eisessig behandelt, gehen die Propenylverbindungen in *Diisonitrososuperoxyde*, Abkömmlinge von α-Diketonen, über (s. Anethol). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern die Allyl- und Propenylphenole: *Phenolglycole* (S. 242) und *Phenolglyoxylsäuren* (S. 254).

Chavicol, p-*Allylphenol* $CH_2:CH.CH_2[4]C_6H_4OH$, Sdep. 237°, findet sich im ätherischen Betelöl aus den Blättern von *Chavica Betle*. Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blau gefärbt. **Methyl-** und **Aethylchavicol** sieden bei 226° und 232° (B. **23**, 862). Isomer mit Methylchavicol ist das im Estragonöl vorkommende (B. **27**, R. 46) **Estragol**, Sdep. 215°; beide Körper gehen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über. Die Ursache dieser Isomerie ist noch nicht aufgehellt.

p-**Anol**, p-*Propenylphenol* $CH_3.CH:CH[4]C_6H_4OH$, Schmp. 92°, wird aus Anethol durch Erhitzen mit Aetzalkali erhalten (A. Suppl. 8, 88).

Anethol, p-*Propenylanisol* $CH_3.CH:CH[4]C_6H_4OCH_3$, Schmp. 21°, Sdep. 232, findet sich im Anisöl, aus dem Samen von *Pimpinella Anisum*, im Sternanisöl, aus dem Samen von *Illicium anisatum*, im Fenchelöl, aus den Früchten von *Anethum Foeniculum* und im Estragonöl. Es entsteht auch aus Estragol und Methylchavicol (s. o.). Synthetisch wurde das Anethol aus β-p-Methoxyphenylcrotonsäure erhalten und dadurch seine Constitution als p-Propenylanisol bewiesen (B. **10**, 1604). Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in Anissäure (S. 218) und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure in Anisaldehyd (S. 211), mit Kaliumpermanganat in Methoxyphenylglyoxylsäure (S. 251) über. Siehe auch Diisonitrosoanetholhyperoxyd S. 214.

B. **Olefindioxybenzole.** Fast ausschliesslich sind Olefin-3,4-dioxybenzole bekannt, meist in Form ihrer Aether in Pflanzen vorkommend oder aus Pflanzensäuren durch Spaltung erhalten.

Hesperetol, *Vinyl*-3,4-*guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH:CH_2$, Schmp. 57°, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasaurem Calcium (S. 278, 279) (B. **14**, 967).

Allyl-3,4-brenzcatechin ist in freiem Zustande noch nicht bekannt, allein seine drei Methyläther und sein Methylenäther sind in ätherischen Oelen gefunden worden.

Eugenol, *Allyl*-4,3-*guajacol*, *Eugensäure*, *Nelkensäure* $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, ein aromatisch riechendes, bei 247° siedendes Oel, das durch Eisenchlorid blau gefärbt wird. Es findet sich im Nelkenöl von *Eugenia caryophyllata*, im Pimentöl von *Eugenia pimenta* u. a. m. Eugenol entsteht aus Coniferylalkohol (S. 267) mit Natriumamalgam (B. **9**, 418). Durch Chamäleon wird es zu Vanillin und Vanillinsäure oxydirt, beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Essigsäure und Protocatechusäure (S. 220). Abkömmlinge des Eugenols s. B. **27**, 2455; **28**, 2082.

Chavibetol, *Betelphenol, Allyl-3,4-guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\ CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, Sdep. 254° (760 mm), 131° (12 mm), findet sich im ätherischen Oel der Blätter von *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2] **39**, 349; B. **23**, 862).

Eugenolmethyläther, *Allyl-3,4-veratrol* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, Sdep. 244°, findet sich im Paracotoöl (A. **271**, 304), im ätherischen Oel von *Asarum europaeum* (B. **21**, 1060) und im *Bayeöl*. Mit Chromsäure oxydirt geht es in Dimethylätherprotocatechusäure (S. 221), mit alkoholischem Kali erhitzt in Isoeugenolmethyläther über. Es entsteht aus Eugenolnatrium und aus Chavibetolkalium mit Jodmethyl (J. pr. Ch. [2] **39**, 353).

Safrol, **Shikimol**, *Allyl-3,4-brenzcatechinmethylenäther* $CH_2<\left.\begin{matrix}O[3]\\ O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3CH_2.CH:CH_2$, Schmp. 8°, Sdep. 232°, findet sich in den Oelen von *Sassafras officinalis* und *Illicium religiosum* oder *Shikimino-Ki*. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Methylen-p,m-dioxybenzylglycol (S. 242), Homopiperonylsäure (S. 223) und Piperonoylcarbonsäure (S. 254) über, die weiter zu Piperonal und Piperonylsäure (S. 221) oxydirt werden (B. **24**, 3488; **28**, 2088).

Propenyl-3,4-brenzcatechin, isomer mit Allyl-3,4-brenzcatechin, ist in freiem Zustand ebenfalls nicht bekannt. Von ihm leiten sich die mit den vorher beschriebenen Allylbrenzcatechinäthern isomeren Propenylbrenzcatechinäther: Isoeugenol, Isoeugenolmethyläther und Isosafrol ab.

Isoeugenol $\left.\begin{matrix}HO[4]\\ CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3CH:CH.CH_3$, Sdep. 260°, entsteht aus Homoferulasäure (S. 279) durch Destillation mit Kalk und durch Erhitzen von Eugenol mit Kali (B. **27**, 2580).

Isoeugenolmethyläther, *Propenyl-3,4-veratrol*, Sdep. 263°, entsteht aus Eugenolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (B. **28**, 1165). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht er in Veratroylcarbonsäure (S. 254) und Veratrumsäure über (B. **24**, 2877), bei vorsichtiger Oxydation in ein bei 88° schmelzendes Glycol (S. 242).

Isosafrol $CH_2<\left.\begin{matrix}O[3]\\ O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3CH:CH.CH_3$, Sdep. 249°, entsteht beim Erwärmen von Safrol mit alkoholischer Kalilauge, oder mit trockenem Natriumaethylat. Mit MnO_4K wird es zu einem bei 101° schmelzenden Glycol (S. 242) und zu Piperonoylcarbonsäure oxydirt (S. 254). Mit Chromsäure giebt Isosafrol Piperonal, künstliches Heliotropin (S. 212). Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in Dihydrosafrol und m-Propylphenol über (B. **28**, 1160).

C. **Olefintrioxybenzole.** **Asaron**, *Propenyl-2,4,5(?)-trimethoxybenzol* $(CH_3O)_3[2,4,5]C_6H_2CH:CH.CH_3$, Schmp. 67°, Sdep. 296°, scheidet sich aus dem ätherischen Oele der Wurzel von *Asarum europaeum* ab, in dem es neben Terpenen und Eugenol enthalten ist. Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es einen Trimethoxybenzaldehyd und eine Trimethoxybenzoësäure (S. 224), welche mit Kalk destillirt in CO_2 und Trimethoxyhydrochinon (S. 154) zerfällt (B. **28**, 2294).

Myristicin, *Butenyl-3,4,5-trioxybenzolmethylmethylenäther* $\left.\begin{matrix}(CH_2O_2)\\ (CH_3O)\end{matrix}\right\}C_6H_2C_4H_7$, Schmp. 30°, entsteht aus den hochsiedenden Antheilen des *Muskatnuss-* und *Macisöls* durch Behandlung mit Natrium. Durch Oxydation geht es in Aether eines Trioxybenzaldehyds und einer Trioxybenzoësäure über (B. **24**, 3818).

D. **Olefintetraoxybenzole.** **Apiol**, *Allylapionoldimethylmethylenäther* $(CH_3O)_2(CH_2O_2).C_6H.CH_2.CH:CH_2$, Schmp. 30°, Sdep. 294°, findet

sich im *Petersiliensamen* und riecht schwach nach Petersilie. Durch Oxydation mit MnO_4K bildet es Aether eines Tetraoxybenzaldehydes und einer Tetraoxybenzoësäure. Siehe auch *Apionol* S. 154. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in das isomere Propenylderivat, das **Isapiol**, Schmp. 56°, Sdep. 304°, umgewandelt (B. **25**, R. 908).

IIb. Acetylenphenetol $CH{:}C.C_6H_4OC_2H_5$ (A. **269**, 13).

III. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten.

Die Chemie der Phenylolefinalkohole, Phenylolefinaldehyde und Phenylolefinketone ist noch wenig entwickelt. Im unmittelbaren Anschluss an die wichtigsten Vertreter dieser Körperklassen werden die phenolartigen Abkömmlinge derselben abgehandelt. Eine Abtrennung der Oxyphenylolefinalkohole und ihrer Oxydationsproducte, wie sie für die Oxyphenolparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte zweckmässig erschien, ist zur Zeit noch nicht nöthig. Ebenso ist eine ins Einzelne gehende Gliederung des Stoffes in Polyalkohole und ihre Oxydationsproducte, wie sie bei den einkernigen Benzolderivaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten durchgeführt wurde, für die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten sauerstoffhaltigen Seitenketten noch nicht angängig, weil zur Zeit für viele theoretisch ableitbare Klassen von Verbindungen noch keine Vertreter dargestellt wurden. Die hierher gehörigen Körper werden daher an geeigneter Stelle den einfachen Phenylolefinalkoholen und ihren Oxydationsproducten angereiht.

1a. Phenylolefinalkohole. Die beiden theoretisch denkbaren Phenylvinylalkohole sind nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Die α-Halogenstyrole gehen beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Acetophenon, die β-Halogenstyrole in Phenylaethylaldehyd über:

α-Chlorstyrol $C_6H_5.CCl{:}CH_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon
ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH{:}CHBr \longrightarrow C_6H_5.CH_2CHO$ Phenyläthylaldehyd.

Phenylvinylaethyläther $C_6H_5.CH{:}CH.OC_2H_5$, Sdep, 217°, aus ω-Chlorstyrol (S. 262) mit Natriumaethylat (B. **14**, 1868).

Styron, Zimmtalkohol, *β-Phenylallylalkohol* $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2OH$, Schmp. 33°, Sdep. 250°, findet sich in Form seines Zimmtsäureesters im flüssigen *Storax*, dem Saft des im südwestlichen Kleinasien vorkommenden Baumes *Liquidambar orientalis*. Durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd, Zimmtsäure und Benzoësäure über; s. auch Stycerin S. 242.
Styrylamin $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2NH_2$, Sdep. 236° (B. **26**, 1858).

1b. Oxyphenylolefinalkohole. Oxyphenylvinylalkohole sind nicht bekannt, wohl aber kennt man das innere Anhydrid, den cyclischen Aether des o-Oxyphenylvinylalkohols, das Cumaron $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{:}CH\\ [2]O\text{———}\end{matrix}\right.$, das später bei den heterocyclischen Verbindungen besprochen wird.

Glyco-o-cumaralkohol $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH{:}CH.CH_2OH$, Schmp. 115°, aus Glyco-o-cumaraldehyd (S. 267).

Sec. Methyl-o-cumaralkohol $HO.C_6H_4CH{:}CH.CH(OH)CH_3$, Schmp. 47°, s. Methyl-o-cumarketon S. 268).

Coniferylalkohol, m-*Methoxy*-p-*oxystyron* $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH{:}CH.CH_2OH$, Schmp. 73°, entsteht aus Coniferin (s. d.), das mit Emulsin in Glycose und Coniferylalkohol zerfällt. Es liefert bei der Oxydation Vanillin (S. 212), bei der Reduction Eugenol (S. 264).

Cubebin $CH_2{<}\begin{matrix}O[4]\\O[3]\end{matrix}\}C_6H_3.CH{:}CH.CH_2OH$, Schmp. 125°, findet sich in den Cubeben, den Früchten von *Piper cubeba.*

2a. Phenylolefinaldehyde. Zimmtaldehyd, *β-Phenylacroleïn* $C_6H_5.CH{:}CH.CHO$, Sdep. 247°, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls von *Persea Cinnamomum* und des Cassiaöls von *Persea Cassia*, denen man ihn mit saurem schwefligsaurem Natrium entzieht, wobei zunächst die Doppelverbindung $C_6H_5.CH{:}CH.CH(OH)SO_3K$ und mit einem zweiten Molekül Monokaliumsulfit das schwer lösliche sulfozimmtaldehydschwefligsaure Kalium $C_6H_5.CHSO_3K.CH_2.CH(OH).SO_3K + 2H_2O$ entsteht (B. **24**, 1805). Der Aldehyd bildet sich durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge (B. **17**, 2117) oder Natriumaethylat (B. **20**, 657) auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetaldehyd.

Das Zimmtaldehyd ist ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure. Er addirt leicht Chlor und Brom, die Dihalogenadditionsproducte gehen leicht in **α-Monochlor-** und **α-Monobromzimmtaldehyd** $C_6H_5.CH{:}CX.CHO$, Schmp. 35° und 72°, über (B. **24**, 246).

α- und **β-Trithiozimmtaldehyd**, Schmp. 167° und 213° (B. **24**, 1452).

Hydrocinnamid $N_2(CH.CH{:}CH.C_6H_5)_3$, Schmp. 106°. **Zimmtaldehydphenylhydrazon**, Schmp. 168°. Synoxim, Schmp. 138,5°. Antioxim, Schmp. 64°, geht mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung in das Synoxim über (B. **27**, 3428). Letzteres giebt mit P_2O_5 erhitzt Isochinolin (s. d.) (B. **27**, 2795).

Mit Blausäure verbindet sich Zimmtaldehyd zu einem Cyanhydrin, das beim Verseifen mit Salzsäure β-Benzoylpropionsäure (S. 256) giebt.

Nitrozimmtaldehyde entstehen aus den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 242). o-, m-, p-Nitrozimmtaldehyd schmelzen bei 127°, 116°, 141° (B. **18**, 2335).

α-Methylzimmtaldehyd $C_6H_5.CH{:}C(CH_3)CHO$ (B. **19**, 526, 1248).

2b. Oxyphenylolefinaldehyde. o-Cumaraldehyd $HO[2]C_6H_4.CH{:}CH.CHO$, Schmp. 133°, entsteht mit Emulsin aus **Glyco-o-cumaraldehyd** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH{:}CH.CHO$, Schmp. 199°, dem Condensationsproduct von Helicin (s. d.) und Acetaldehyd (B. **20**, 1931). Er findet sich als Methyläther im Cassiaöl (B. **28**, R. 386). m- und p-**Acrylaldehydophenoxylessigsäure** $CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH{:}CH.CHO$ (B. **19**, 3049).

Piperonylacroleïn $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CHO$, Schmp. 70°, aus Piperonal, Acetaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2958); s. Piperinsäure.

3. Phenyldiolefinaldehyde. o-Nitrocinnamenylacroleïn $NO_2C_6H_4.CH{:}CH.CH{:}CH.CHO$, Schmp. 153° (B. **17**, 2026).

4a. Phenylolefinketone. Phenylolefinketone werden leicht aus den entsprechenden Aldehyden und Methylketonen mit Natronlauge gewonnen.

Benzalaceton, *Benzylidenaceton, Cinnamylmethylketon* $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$, Schmp. 41°, Sdep. 262°, entsteht durch Destillation

von zimmt- und essigsaurem Kalk und durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (A. **223**, 139).

In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe. Sein Phenylhydrazon, Schmp. 156°, lagert sich leicht in 1,6-Diphenyl-3-methyl-pyrazolin und 1,5-Diphenyl-3-pyrazol (s. d.) um (B. **20**, 1099). Oxim, Schmp. 115° (B. **20**, 923). Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natrium wird Benzalaceton unter Abspaltung von Chloroform zu Zimmtsäure oxydirt. Beim Nitriren liefert Benzalaceton o- und p-Nitrobenzalaceton. Mit Natriummalonsäureester condensirt sich Benzalaceton zu Phenyldihydroresorcylsäureester (B. **27**, 2054, 2129).

o- und p-**Nitrobenzalaceton**, Schmp. 60° und 110° (S. 243). Das o-Nitrobenzalaceton geht leicht in Indigo (s. d.) über. Durch Reduction bildet es unter Wasserabspaltung α-Methylchinolin (s. d.).

Cuminolaceton (A. **223**, 147). **Allylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, Sdep. 236°, aus Allylbenzoylessigsäure (B. **16**, 2132).

4b. Oxyphenylolefinketone. **o-Oxybenzalaceton**, *Methyl-o-cumarketon* $HO.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, Schmp. 139°, aus Salicylaldehyd und mit Emulsin aus **Glucomethyl-o-cumarketon** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, Schmp. 192°, dem Product der Condensation von Helicin (s. d.) mit Aceton (B. **24**, 3180). o-, m-, p-**Phenoxyessigsäureacrylmethylketon**, Schmp. 108°, 122° und 177° (B. **19**, 3056).

5. Phenyldiolefinketone. **Methylcinnamenylacrylsäureketon** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, Schmp. 68° (B. **18**, 2321). **Benzalmesityloxyd** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, Sdep. 178° (14 mm) (B. **14**, 351). **Piperonylenaceton** $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, Schmp. 89° (B. **28**, 1193).

6. Phenylolefincarbonsäuren.

Man hat zwei Klassen von Phenylolefinmonocarbonsäuren zu unterscheiden. Die einen leiten sich von einer gesättigten Säure dadurch ab, dass Wasserstoff, der am Benzolrest steht, durch eine ungesättigte Seitenkette ersetzt ist, wie in der Vinylbenzoësäure. Die anderen sind phenylirte Olefinmonocarbonsäuren.

A. **Phenylolefincarbonsäuren**, deren CO_2H am Kern steht: **o-Vinylbenzoësäure** $CH_2:CH[2]C_6H_4CO_2H$. Im Vinylrest und im Benzolrest gechlorte o-Vinylbenzoësäuren wurden aus gechlorten Hydrinden- und Naphtochinon-derivaten durch Aufspaltung erhalten (B. **27**, 2761; A. **275**, 347). m-**Vinylbenzoësäure**, Schmp. 95°, aus m-Amidostyrol (B. **26**, R. 677). o-, m- und p-**Propenylbenzoësäure** $CH_2:C(CH_3).C_6H_4CO_2H$ schmelzen bei 60°, 99° und 161° (A. **219**, 270; **248**, 64; **275**, 160). o-**Vinylphenylessigsäure** $CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Im Vinylrest gechlorte Abkömmlinge dieser Säure wurden durch Aufspaltung gechlorter Ketohydronaphtaline erhalten (B. **21**, 3555).

B. **Phenylolefincarbonsäuren**, deren CO_2H in der ungesättigten aliphatischen Seitenkette steht. Die eigentlichen Phenylolefinmonocarbonsäuren lassen sich durch Oxydation entsprechender Alkohole und Aldehyde, sowie auf ähnliche Weise aus den Phenylparaffinmonocarbonsäuren gewinnen, wie die Olefincarbonsäuren aus den Paraffinmonocarbonsäuren oder Fettsäuren (I, 273). Weit wichtiger aber ist eine kernsynthetische Methode geworden,

die in der Einwirkung des Natriumsalzes und des Anhydrides einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd besteht: die Perkin'sche Reaction.

Geschichte. Bereits im Jahre 1856 hatte Bertagnini gefunden, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid: Zimmtsäure entsteht, 1835 erhielt W. H. Perkin sen. das Cumarin, das Lacton der o-Oxyzimmtsäure (S. 277), synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 1875 gab W. H. Perkin dieser Reaction eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess. In dieser Form erwies sich die Perkin-sche Reaction ausserordentlich verallgemeinerungsfähig. An dem Ausbau der Perkin'schen Reaction, einer der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden, betheiligten sich in der Folge zahlreiche Chemiker.

Der Verlauf der Reaction wurde durch Versuche von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Oglialoro, vor allem aber aber durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum aufgeklärt (A. **215**, 97, 116; **227**, 48):

1) Bei der Condensation aromatischer Aldehyde und Fettsäuren vereinigt sich das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff der Aldehydogruppe.

2) Die Reaction findet statt zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Fettsäure, das Anhydrid der Fettsäure wirkt wasserentziehend.

3) Die Condensation verläuft in zwei Phasen: a) Addition von Aldehyd und Natriumsalz, nach Art der Aldolbildung, zu dem Natriumsalz einer β-Oxysäure; b) Abspaltung von Wasser aus der β-Oxysäure, wodurch die Olefincarbonsäure entsteht. In manchen Fällen hat sich die Reaction in der ersten Phase festhalten lassen:

a) $C_6H_5.CHO + CH_3CO_2Na \longrightarrow C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na$

b) $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CO_2Na \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH:CH.CO_2Na.$

Eine zweite Methode, Phenylolefincarbonsäuren kernsynthetisch zu bereiten, besteht in der Condensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittelst Natriumaethylat oder metallischem Natrium (Claisen, B. **23**, 976):

$$C_6H_5.CHO + CH_3CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH:CH.CO_2C_2H_5.$$

Phenylacrylsäuren. Der Structurtheorie nach sind zwei Isomere, die α- und die β-Phenylacrylsäure möglich, die auch in der Zimmtsäure und der Atropasänre bekannt sind:

β-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ α-Phenylacrylsäure, Atropasäure $C_6H_5.C{<}^{CO_2H}_{CH_2}.$

Nach den bei den Alkylacrylsäuren gemachten Erfahrungen konnte man auch bei der Zimmtsäure noch die Existenz einer labilen Modification erwarten. In der That sind aber nicht weniger als drei labile Modificationen der gewöhnlichen Zimmtsäure (S. 271) aufgefunden worden: zwei davon in den Nebenalkaloïden der Cocaïnfabrikation: die natürliche Isozimmtsäure und die Allozimmtsäure (Liebermann), und die dritte: die künstliche Isozimmt-

säure (Erlenmeyer sen., A. 287, 1) durch Reduction einer alkoholischen Lösung der labilen α-Bromzimmtsäuren (der β-Bromzimmtsäure Glaser's) mit Zinkstaub.

Zimmtsäure, *β-Phenylacrylsäure, Acidum cinnamylicum* $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$, Schmp. 133°, Sdep. 300°, findet sich im Peru- und Tolubalsam, im Storax (s. Styron S. 266), in einigen Benzoëharzen und neben α- und β-Truxillsäure, natürlicher Isozimmtsäure, Allozimmtsäure in den Spaltsäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns.

Bildungsweisen. Sie entsteht 1) durch Oxydation ihres Alkohols und ihres Aldehydes, 2) durch Reduction der Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und Eisessig (B. 22, 1181), 3) kernsynthetisch aus Benzaldehyd: a) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, b) mit Essigester und Natriumaethylat (s. o.), 4) aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Natriumacetat, eine Reaction, die zur technischen Bereitung der Zimmtsäure dient (B. 15, 969), 5) durch Erhitzen von Benzalmalonsäure (S. 284), 6) ihr Phenylester durch Erhitzen von Fumarsäurephenylester (S. 135).

Eigenschaften und Verhalten. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von 17°, leicht in heissem Wasser. Man reinigt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck oder durch Krystallisation aus Petroleumbenzin (A. 188, 194). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung zimmtsaurer Salze einen gelben Niederschlag.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure, mit MnO_4K in Phenylglycerinsäure (S. 250) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Als ungesättigte Säure addirt sie leicht Wasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und unterchlorige Säure unter Bildung von Hydrozimmtsäure (S. 187), β-Brom-, β-Jodhydrozimmtsäure (S. 250), α,β-Dichlor-, α,β-Dibrompropionsäure oder Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 251).

Abkömmlinge der Zimmtsäure. Methylester Schmp. 33°, Sdep. 263°. Aethylester Sdep. 271°. Phenylester Schmp. 72°, Sdep. 206° (15 mm), s. Zimmtsäure. Brenzcatechinester Schmp. 129° (B. 11. 1220; 18, 1945; 25, 3533). Styrylester, *Styracin*, Schmp. 14°. Chlorid Schmp. 35°, Sdep. 154° (25 mm). Anhydrid Schmp. 130° (B. 27, 284). Amid Schmp. 141°. Anilid Schmp. 151°. Nitril Schmp. 11°, Sdep. 254° (B. 15, 2544; 27, R. 262).

In der Seitenkette substituirte Halogenzimmtsäuren. a. Phenylmonohalogenacrylsäuren. Während die Structurtheorie zwei isomere Phenylmonochloracrylsäuren voraussehen lässt, sind thatsächlich von jeder dieser Structurisomeren zwei Modificationen bekannt. Man pflegt dieselben als α- und β-Chlorzimmtsäure und Allo-α- und Allo-β-chlorzimmtsäure zu unterscheiden (B. 22, R. 741; A. 287, 1).

α-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$, Schmp. 137°, entsteht 1) aus Phenyl-α,β-dichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, 2) aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, 3) aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 4) aus dem

Aldehyd mit CrO_3 (B **24**, 249). **Allo-α-chlorzimmtsäure**, Schmp. 111°, entsteht neben der α-Chlorzimmtsäure nach Bildungsweise 1).

β-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$ Schmp. 132,5° und **Allo-β-chlorzimmtsäure**, Schmp. 142°, entstehen durch Addition von Salzsäure an Phenylpropiolsäure.

α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$, Schmp. 130°, und **Allo-α-bromzimmtsäure**, Schmp. 120° (Glaser's β-Bromzimmtsäure), entstehen aus Phenyl-α,β-dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali. Die letztere geht beim Erhitzen in die höher schmelzende α-Bromzimmtsäure über und liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt „*künstliche Isozimmtsäure*" neben Allozimmtsäure. Wahrscheinlich ist letztere das primäre Product der Reaction, das durch Bromzink in die künstliche Isozimmtsäure umgewandelt wird. Beide geben bei der Oxydation Benzaldehyd.

β-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$, Schmp. 133°, und **Allo-β-bromzimmtsäure**, Schmp. 158,5°, entstehen nebeneinander durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure. Die letztere geht beim Erhitzen in die niedriger schmelzende β-Bromzimmtsäure über und giebt bei der Reduction neben Zimmtsäure auch „*künstliche Isozimmtsäure*".

b. Phenyldihalogenacrylsäuren entstehen durch Addition der Halogene an Phenylpropiolsäure. **Dichlorzimmtsäure** $C_6H_5.CCl:CCl.CO_2H$, Schmp. 120° (B. **25**, 2665). α- und **β-Dibromzimmtsäure**, Schmp. 139° und 100° (B. **25**, 2665). **Dijodzimmtsäure**, Schmp. 121° (B. **24**, 4113).

Die labilen Modificationen der Zimmtsäure s. S. 270:

Natürliche Isozimmtsäure Schmp. 45—47° (57°), monoklin (B. **23**, 147).
Allozimmtsäure . . . „ 66°, monoklin (B. **27**, 2048).
Künstliche Isozimmtsäure „ 43,5—46°, monoklin (A. **287**, 7).

Sämmtliche Modificationen krystallisiren in Formen des monoklinen Systems, die keinerlei Beziehung zu einander zeigen. Axenverhältnisse und Neigungswinkel sind völlig verschieden. Die Krystalle der künstlichen Isozimmtsäure sind durch ihre ausgezeichnete Spaltbarkeit gekennzeichnet, die den beiden anderen labilen Modificationen abgeht.

Die Zimmtsäure selbst ist in keine ihrer labilen Modificationen umwandelbar. Die Allozimmtsäure bildet ein in Ligroïn schwer lösliches, bei 83° schmelzendes Anilinsalz, das auch aus der natürlichen und der künstlichen Isozimmtsäure leicht entsteht.

Die „natürliche Isozimmtsäure" ist bis jetzt nur in den Spaltsäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns aufgefunden worden neben gewöhnlicher und Allozimmtsäure. Die Allozimmtsäure dagegen wurde aus Benzalmalonsäure neben viel Zimmtsäure und aus Allo-α- und Allo-β-bromzimmtsäure neben „künstlicher Isozimmtsäure" durch Reduction in alkoholischer Lösung, sowie aus den beiden Isozimmtsäuren mit Anilin erhalten. Die Allozimmtsäure geht in alkoholischer Lösung mit Bromzink behandelt in künstliche Isozimmtsäure über und liefert mit Chlor und Brom von dem Zimmtsäuredichlorid und Zimmtsäuredibromid verschiedene Additionsproducte: Allozimmtsäuredichlorid und Allozimmtzsäuredibromid (S. 251). Conc. Schwefelsäure wandelt die drei labilen Modificationen in gewöhnliche Zimmtsäure um.

Setzt man eine Lösung von Allozimmtsäure in Benzol dem Sonnenlicht aus, so geht die Allosäure allmählich in gewöhnliche Zimmtsäure über. Zusatz einer kleinen Menge Jod befördert diese Umwandlung wesentlich (B. **28**, 1446).

Die „natürliche Isozimmtsäure“ verwandelt sich ebenfalls unter dem Einfluss kleiner Mengen Jod, oder durch Sonnenlicht, durch Aufkochen und durch Erhitzen mit Wasser auf 260⁰ in gewöhnliche Zimmtsäure (B. **23**, 516).

Ausserdem sind in den isomeren *Truxillsäuren* (s. d.) vier polymere Dizimmtsäuren bekannt geworden, in denen wahrscheinlich Diphenyltetramethylendicarbonsäuren vorliegen.

α-**Amidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ zersetzt sich bei 240⁰ bis 250⁰, bei raschem Erhitzen unter Bildung von Phenylvinylamin. Ihr salzsaures Salz wird durch Erhitzen ihres Benzoyllactimids mit Salzsäure auf 120⁰ erhalten. Die Säure selbst lässt sich durch Natriumacetat oder Soda aus dem Chlorhydrat abscheiden. α-**Acetamidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 190⁰ unter Zersetzung. Sie entsteht aus dem Acetlactimid mit Natronlauge.

α-**Acetamidozimmtsäurelactimid** $\begin{matrix} CO \\ \vdots \\ C_6H_5.CH:C \end{matrix}\!>\!NCOCH_3$, Schmp. 146⁰, entsteht aus α-Amidophenylmilchsäure mit Essigsäureanhydrid und aus Glycocoll, Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

α-**Benzoylamidozimmtsäurelactimid** $\begin{matrix} CO \\ \vdots \\ C_6H_5.CH:C \end{matrix}\!>\!NCOC_6H_5$ schmilzt bei 165⁰. Es entsteht durch Condensation von Hippursäure und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; s. Phenylbrenztraubensäure S. 255. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien geht das Lactimid in die α-**Benzoylamidozimmtsäure** über, die sich bei 275⁰ unter Bildung von Phenylaethylaldehyd zersetzt (A. **275**, 1; **284**, 36).

Im Benzolrest monosubstituirte Zimmtsäuren sind isomer mit den entsprechenden in der Seitenkette monosubstituirten Zimmtsäureabkömmlingen.

1. Monohalogenzimmtsäuren sind von den drei Nitrozimmtsäuren ausgehend dargestellt worden (B. **16**, 2040; **18**, 961; **25**, 2109).

o-, m-, p-**Chlorzimmtsäure** schmelzen bei 200⁰, 176⁰ und 241⁰.

o- und m-**Bromzimmtsäure** schmelzen bei 212⁰ und 178⁰.

o- m-, p-**Jodzimmtsäure** schmelzen bei 213⁰, 181⁰ und 255⁰.

2. Nitrozimmtsäuren. Durch Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 entstehen neben p-Nitrozimmtsäure 60 pct. o-Nitrozimmtsäure, die sich durch die geringere Löslichkeit des Aethylesters der p-Nitrosäure in Alkohol bequem voneinander trennen lassen. Durch Verseifung der reinen Aethylester mittelst Natriumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure erhält man die reinen Säuren (A. **212**, 122, 150; **221**, 265). Ferner können die drei isomeren Nitrozimmtsäuren aus den drei Mononitrobenzaldehyden (S. 176) mit der Perkin'schen Reaction (S. 269) gewonnen werden:

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäure** schmelzen bei 240⁰, 197⁰ und 286⁰.

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäureaethylester** schmelzen bei 44⁰, 78⁰, 138⁰.

Durch Oxydation gehen die drei Nitrozimmtsäuren in die drei Nitrobenzaldehyde (S. 176) und Nitrobenzoësäuren (S. 201) über. Mit Brom vereinigen sich o- und p-Nitrozimmtsäure und ihre Ester; s. S. 251 und Nitrophenylpropiolsäuren.

3. Amidozimmtsäuren können aus den drei Mononitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden; vortheilhafter erfolgt die Reduction mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung (B. **15**, 2294; A. **221**, 266).

o-, m-, p-**Amidozimmtsäure** schmelzen bei 158°, 181° und 176°. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren sind die oben beschrieben Halogenzimmtsäuren, durch Kochen mit Wasser o-, m-, p-Cumarsäure (S. 276, 278) erhalten worden.

Abkömmlinge der o-Amidozimmtsäure. **o-Amidozimmtsäure-aethylester**, Schmp. 77°, bildet hellgelbe Nadeln. Er entsteht durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureaethylester in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (B. **15**, 1422).

o-Aethylamidozimmtsäure $C_2H_5.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 125°, aus o-Amidozimmtsäure mit Jodaethyl und alkohol. Kalilauge (B. **15**, 1423).

Benzoyl-o-amidozimmtsäure $C_6H_5CO.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 192°, entsteht aus N-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Oxydation (B. **25**, 1263).

Carbostyrilbildung. Abweichend von dem Verhalten der o-Amidohydrozimmtsäure zeigt die freie o-Amidozimmtsäure beim Erhitzen für sich keine innere Anhydridbildung, sie verhält sich ähnlich wie die o-Cumarsäure. Die innere Anhydridbildung erfolgt aber beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (B. **18**, 2070) oder 50pctiger Schwefelsäure (B. **18**, 2395). Das so entstehende Anhydrid ist das von Chiozza 1852 durch Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium entdeckte Carbostyril, welches man sowohl als Lactam wie als Lactim auffassen kann:

Lactamformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]NH.CO\end{cases}$ Lactimformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]N:C(OH)\end{cases}$

Nach der zweiten Formel ist das Carbostyril nichts anderes als α-Oxychinolin, womit seine anderen Bildungsweisen und seine Umwandlungsreactionen in Einklang stehen. Es wird daher erst später bei dem Chinolin abgehandelt, ebenso wie die von beiden Formeln sich ableitenden Alkylverbindungen.

4. o-**Nitrosoaethylamidozimmtsäure** $NO.N(C_2H_5).C_6H_4CH:CH.CO_2H$ schmilzt unter Zersetzung bei 150°, entsteht aus o-Aethylamidozimmtsäure. Siehe auch Aethylisindazolessigsäure.

5. o-**Hydrazinzimmtsäure** $NH_2NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ schmilzt bei 171° unter Zersetzung in Indazol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH.NH \\ N\end{smallmatrix}$ (s. d.) und Essigsäure. o-**Sulfohydrazinzimmtsäure** $SO_3H.NH.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, aus o-Diazozimmtsäurechlorhydrat mit Natriumsulfid. Sie zerfällt beim Behandeln mit heisser Salzsäure in die o-Hydrazinzimmtsäure und o-**Hydrazinzimmtsäurelactam** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH.CO \\ [2]N(NH_2)\end{cases}$ Schmp. 127° (A. **221**, 274).

6. Sulfozimmtsäuren entstehen aus der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure (A. **173**, 8); die m-Verbindung ist aus m-Benzaldehydsulfosäure (S. 177) kernsynthetisch erhalten worden.

Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren. α- und β-**Nitro-o-amidozimmtsäure**, Schmp. 240° und 254°, aus o-Amidozimmtsäure. α,m-**Dinitrozimmtsäure** $NO_2[3]C_6H_4.CH:C(NO_2)CO_2H$, aus m-Nitrozimmtsäureester mit Salpeterschwefelsäure (A. **229**, 224). α,p-**Dinitrozimmtsäure**, p-*Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure*, aus p-Nitrozimmtsäure (A. **229**, 224). Siehe auch ω,p-Dinitrophenylaethylen (S. 262) und p-Amidophenylalanin (S. 248).

Homologe Zimmtsäuren. Im Benzolrest alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation alkylirter Benzaldehyde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus den drei Tolylaldehyden: o-, m-, p-**Methylzimmtsäure**, β,o-, m-, p-*Tolylacrylsäure*, Schmp. 169°, 115° und 196°. Aus Cuminol: p-**Cumenylacrylsäure** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 158°. Sie giebt beim Nitriren, neben der p-Nitrosäure, o-Nitrocumenylacrylsäure, die dieselben Umwandlungsreactionen zeigt, wie die o-Nitrozimmtsäure (B. **19**, 255).

α-Alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit propionsaurem, oder mit buttersaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (A. **227**, 57).

α-**Methylzimmtsäure**, *α-Benzalpropionsäure*, *β-Phenylmethacrylsäure* $C_6H_5.CH:C(CH_3)CO_2H$, Schmp. 78°, Sdep. 288°, bildet sich auch aus Propionsäurebenzylester mit Natrium (B. **20**, 617). **Phenylangelikasäure**, *α-Aethylzimmtsäure*, *α-Benzal-n-buttersäure* $C_6H_5.CH:C(C_2H_5)CO_2H$, Schmp. 104° (B. **23**, 978).

Höhere ω-Phenyl-n-olefincarbonsäuren entstehen aus Lactoncarbonsäuren unter Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen und durch Reduction von Phenyldiolefincarbonsäuren.

Phenylisocrotonsäure, *β-Benzalpropionsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 86°, siedet bei 302° unter theilweisem Zerfall in Wasser und *α-Naphtol*. Sie entsteht durch Abspaltung von CO_2 und Umlagerung aus Phenylparaconsäure (S. 258) und aus Phenyltrimethylentricarbonsäure (B. **25**, 1155) beim Erhitzen. Mit Bromwasserstoff verbindet sie sich zu γ-Phenyl-γ-brombuttersäure, die mit Sodalösung behandelt, Phenylbutyrolacton bildet, in das die Phenylisocrotonsäure auch mit verdünnter Schwefelsäure übergeführt werden kann (S. 250). α- u. β-**Methylphenylisocrotonsäure**, Schmp. 110° und 112° (A. **255**, 262). **Hydrocinnamenylacrylsäure** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$, Schmp. 31°, entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (S. 281) durch Natriumamalgam. Bemerkenswerth ist der Uebergang von Phenylisocrotonsäure und Hydrocinnamenylacrylsäure in isomere Säuren unter Verschiebung der doppelten Bindung beim Kochen mit Natronlauge (A. **283**, 309):

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2CO_2H \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH:CH.CO_2H$$

αβ-**Phenylcrotonsäure**, Schmp. 65°.

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$$

αβ-**Phenylpropylidenessigsäure**, Schmp. 104°.

Atropasäure, *α-Phenylacrylsäure* $C_6H_5C{<}^{CO_2H}_{CH_2}$, Schmp. 106°. Diese mit der gewöhnlichen Zimmtsäure structurisomere Säure entsteht aus Tropasäure (S. 247) und aus Atrolactinsäure (S. 247) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, mit den Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen α-Toluylsäure und Ameisensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydratropasäure (S. 187), von Chlor- und Bromwasserstoff in α- und β-Halogenhydratropasäuren (S. 247) über.

Durch andauerndes Schmelzen, oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure wird die Atropasäure in zwei polymere Isatropasäuren,

Diatropasäuren $(C_9H_8O_2)_2$, Schmp. 237° und 206°, umgewandelt, die zu der Atropasäure wohl in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Truxillsäuren zur Zimmtsäure (B. 28, 137).

Methylatropasäure $C_6H_5.C\lesssim^{CO_2H}_{CH.CH_3}$, Schmp. 135°, entsteht aus Phenylessigsäure und Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid (B. 19, R. 251).

7. Oxyphenylolefincarbonsäuren.

A. Monoxyphenylolefincarbonsäuren. Bildungsweisen: Oxyphenylolefincarbonsäuren entstehen 1) aus den entsprechenden Amidophenylolefincarbonsäuren durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser (B. 14, 479), 2) kernsynthetisch aus Phenolaldehyden durch Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren (Perkin'sche Reaction S. 269, 274).

Zu den inneren Anhydriden oder δ-Lactonen der o-Oxyzimmtsäure, den sog. Cumarinen, führen folgende Kernsynthesen (v. Pechmann): 3) Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Aepfelsäure, wobei wahrscheinlich zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure sich bildet und mit dem Phenol condensirt.

4) Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Acetessigester oder Monalkylacetessigester:

$$3)\quad C_6H_4\begin{cases}H + CO_2H.CH(OH).CH_2\\ O{:}H \qquad\qquad HO{:}CO\end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{-2H_2O-CO} C_6H_4\begin{cases}[1]CH{:}CH\\ [2]O-CO\end{cases} \quad \text{Cumarin}$$

$$4)\quad C_6H_4\begin{cases}H + CH_3.CO.CH_2\\ O{:}H \quad C_2H_5O{:}CO\end{cases} \xrightarrow[-C_2H_5OH]{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3){:}CH\\ [2]O-\!\!-CO\end{cases} \quad \beta\text{-Methylcumarin.}$$

Die Anfangsglieder der Oxyphenylolefinmonocarbonsäuren sind die Monoxyzimmtsäuren, die aus den drei Amidozimmtsäuren nach Bildungsweise 1) entstehen. Besonders wichtig ist die o-Oxyzimmtsäure oder o-Cumarsäure, der das δ-Lacton: *Cumarin* entspricht. Behandelt man das Cumarin mit Basen, so entstehen Salze, die mit den o-cumarsauren Salzen isomer sind und aus diesen Salzen werden isomere Dialkyläther erhalten.

Man bezeichnet die Salze und Aether des Cumarins auch als α-cumarsaure, die Salze und Aether der o-Cumarsäure als β-cumarsaure Salze und Aether. Die Ursache dieser Isomerie beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass in den cumarinsauren Salzen und Aethern der Lactonring noch vorhanden ist:

o-Cumarsäure	$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO_2H\\ OH\end{cases}$	Cumarin	$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\ O-CO\end{cases}$
o-Cumarsäure-dimethyläther	$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO_2CH_3\\ OCH_3\end{cases}$	Cumarinsäure-dimethyläther	$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\ O-C(OCH_3)_2.\end{cases}$

Substituirt man das in o-Stellung zum Phenolsauerstoff des Cumarins stehende Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, so lässt sich aus den Salzen die freie Nitrocumarinsäure abscheiden, vor der freien 3-Nitrocumarsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht durch Abspaltung von

Wasser in 3-Nitrocumarin zurückgeht; beiden Säuren entsprechen Dialkylester:

3-Nitrocumarsäure $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CHCO_2H\\OH\end{cases}$ 3-Nitrocumarinsäure $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CH\\O—C(OH)_2\end{cases}$.

Man hat die Verschiedenheit der o-Cumarsäure- und der Cumarinsäureäther auch auf verschiedene Lagerung der Atomgruppen im Raum bei gleichartiger Structur zurückführen wollen (vgl. I, 41):

$\begin{matrix}HC.CO_2R\\ \ddot{}\\ RO.C_6H_4.CH\end{matrix}$ o-Cumarsäure-dimethyläther (axialsymmetrisch) $\begin{matrix}HC.CO_2R\\ \ddot{}\\ HC.C_6H_4OR\end{matrix}$ Cumarinsäure-dimethyläther (plansymmetrisch)

Letztere Hypothese lässt jedoch das verschiedene Verhalten der isomeren Dimethyläther der 3-Nitrocumarsäure und 3-Nitrocumarinsäure unerklärt. Der 3-Nitrocumarsäuredimethyläther giebt beim Verseifen mit Sodalösung Methyläthersäure, der 3-Nitrocumarinsäuredimethyläther: 3-Nitrocumarinsäure. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethyläther ausschliesslich in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten des o-Nitrocumarinsäuredimethyläthers weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des o-Nitrocumarinsäuredimethylesters als eine Art „Kohlensäureester" selbstverständlich erscheint (A. **254**, 181):

$$NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CO_2CH_3\\OCH_3\end{cases} \longrightarrow NO_2C_6H_3\begin{cases}CH:CH.CO_2H\\OCH_3\end{cases}$$

$$NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CH\\O—C(OCH_3)_2\end{cases} \longrightarrow NO_2C_6H_3\begin{cases}CH:CH\\O—C(OH)_2\end{cases}.$$

Das Cumarin und seine Homologen und Abkömmlinge werden zu einer Gruppe vereinigt im Anschluss an die o-Cumarsäure abgehandelt.

o-Oxyzimmtsäure, o-Cumarsäure $HO[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 208°, isomer mit Hydrocumarilsäure, Phenylbrenztraubensäure u. a. m., findet sich im Steinklee, *Melilotus officinalis*, neben o-Hydrocumarsäure und in den Fahamblättern von *Angrecum fragans*. Sie entsteht aus o-Amidozimmtsäure (s. d.) und aus Cumarin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumaethylat (B. **18**, R. 28; **22**, 1714). Ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid erhalten (S. 275).

Die o-Cumarsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie bildet beim Erhitzen kein Cumarin, wohl aber die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstehende Acet-o-cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Hydrocumarsäure oder Melilotsäure (S. 219) verwandelt, durch Alkalien in Essigsäure und Salicylsäure gespalten.

2-Methoxy-zimmtsäure (β) $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2H$, Schmp. 182°, entsteht aus Salicylaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch Umlagerung aus Methylcumarinsäure (s. d.). Sie wird durch Natriumamalgam in Methyläthermelilotsäure, mit Brom in Methylätherdibrommelilotsäure umgewandelt. **o-Cumarsäuredimethyläther** (β) $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2CH_3$, Sdep. 293°, aus dem Chlorid der vorher be-

schriebenen Säure mit Methylalkohol. **Acet-o-cumarsäure** $CH_3CO.O[2]C_6H_4$ $CH:CH.CO_2H$, Schmp. 149°, aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. **20**, 284), s. Cumarin.

3-Nitrocumarsäure (β) $NO_2[3]C_6H_3[2](OH)CH:CH.CO_2H$ entsteht bei längerem Erhitzen des Dimethyläthers mit Natronlauge. Sie erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoff keine Zersetzung (Unterschied von der 3-Nitrocumarinsäure). Methyläthersäure, Schmp. 193°, aus 3-Nitrosalicylaldehydmethyläther, und aus dem Dimethyläther, Schmp. 88°, mit Soda (s. o.). Der letztere entsteht aus dem Silbersalz der Methyläthersäure mit Jodmethyl (B. **22**, 1710).

Cumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O-CO\end{cases}$, Schmp. 67°, Sdep. 290°, findet sich im Waldmeister, *Asperula odorata*, in den Tonkabohnen von *Dipterix odorata*, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Acet-o-cumarsäure (B. **10**, 287), dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd (A. **147**, 230) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd (Perkin sen., B. 8, 1599). Es besitzt den Wohlgeruch des Waldmeisters und wird in der Parfümerie zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet.

Cumarin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, wobei zunächst cumarinsaures Kalium entsteht, aus dem schon CO_2 Cumarin abscheidet. Beim Kochen mit conc. Kalilauge geht es in cumarsaures Kalium über. Durch Natriumamalgam wird es in wässeriger Lösung zu Melilotsäure (S. 219) reducirt. Es verbindet sich mit Cyankalium (A. **285**, 384).

Cumarinmonomethylestersäure, Schmp. 88°, und **Cumarinsäuredimethylester**, Sdep. 275° (Constitution s. o. S. 275), entstehen durch Erhitzen von Natriumcumarin mit Jodmethyl auf 150°. Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen in die entsprechenden o-Cumarsäureabkömmlinge über. Die Methyläthersäure verwandelt sich auch im Sonnenlicht, in alkoholischer Lösung ausgesetzt, in die isomere 2-Methoxy-zimmtsäure. **Cumaroxim**, Schmp. 131° (B. **19**, 1662), entsteht aus Thiocumarin mit Hydroxylamin.

Cumarinbromid $C_9H_6O_2Br_2$, Schmp. 105°, entsteht aus Cumarin mit Brom in CS_2, giebt mit alkoholischer Kalilauge **α-Bromcumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CBr \\ [2]O-CO\end{cases}$, durch Kochen beider mit alkoholischer Kalilaage entsteht *Cumarilsäure* (s. d.). **Thiocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O-CS\end{cases}$, Schmp. 101°, goldgelbe Nadeln, aus Cumarin, oder o-Cumarsäure mit P_2S_5 (B. **19**, 1661).

3-Nitrocumarinsäure $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O-C(OH)_2\end{cases}$ (?) schmilzt rasch erhitzt unter Abspaltung von Wasser bei 150° und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in ihr Anhydrid: 3-Nitrocumarin über, aus dem sie beim Kochen mit Soda entsteht. Sie bildet lange gelbe Prismen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl wird der **3-Nitrocumarinsäuredimethyläther** $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O-C(OCH_3)_2\end{cases}$ (?). Constitution s. S. 275 u. 276.

Homologe Cumarine. α-Alkylcumarine wurden nach Bildungsweise 2) (S. 277) unter Anwendung von Propionsäure-, Buttersäure-, Iso-

valeriansäureanhydrid und den Natriumsalzen gewonnen: β-Alkylcumarine aus Phenolen und Acetessigester mit Schwefelsäure (B. 17, 2188) nach Bildungsweise 4) (S. 275). Aus den α-Alkylcumarinen wurden mit P_2S_5: α-Alkylthiocumarine (S. 277) und aus diesen mit Hydroxylamin: α-Alkylcumarinoxime (S. 277) bereitet (B. 24, 3459), deren Schmelzpunkte den Schmelzpunkten der α-Alkylcumarine selbst hinzugefügt sind:

α-Methylcumarin .	$C_6H_4\begin{cases}CH:C(CH_3)\\O—CO\end{cases}$	Schmp. 90° (Th. 122°; Ox. 166°).
β-Methylcumarin .	$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CH\\O——CO\end{cases}$	„ 125°.
α-Aethylcumarin .	$C_6H_4\begin{cases}CH:C(C_2H_5)\\O—CO\end{cases}$	„ 71° (Th. 93°; Ox. 157°).
p,β-Dimethylcumarin	$CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}C(CH_3):CH\\O——CO\end{cases}$	„ 148°.
α-Isopropylcumarin	$C_6H_4\begin{cases}CH:C.CH(CH_3)_2\\O—CO\end{cases}$	„ 54° (Th. 81°; Ox. 171°).

m-Cumarsäure $HO[3]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, Schmp. 191°, wurde aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd dargestellt (B. 15, 2049, 2297). **Nitro-m-cumarsäuren** s. B. 22, 292. **6-Amido-m-cumarsäure**, aus o-Nitrozimmtsäure durch Elektrolyse (B. 27, 1936).

p-Cumarsäure $HO[4]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, Schmp. 206°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure, aus p-Oxybenzaldehyd, durch Kochen von Aloëauszug mit Schwefelsäure (B. 20, 2528) und durch Spaltung des Glycosids *Naringin* (s. d.). **Methyl-p-cumarsäure**, Schmp. 154°, aus Anisaldehyd.

Die Phenolalkyläther der Cumarsäuren bilden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und dann von Sodalösung durch Abspaltung von CO_2 Aether ungesättigter Phenole, s. o- und p-Vinylanisol S. 263, ähnlich wie Styrol aus β-Bromhydrozimmtsäure entsteht (S. 261).

B. **Dioxyphenylolefincarbonsäuren.** Von den bekannten Dioxyzimmtsäuren sind die Kaffeesäure oder 3,4-Dioxyzimmtsäure, die der Protocatechusäure (S. 220) entspricht, und die Umbellsäure oder 2,4-Dioxyzimmtsäure die wichtigsten, da sie selbst, oder einfache Abkömmlinge von ihnen, sich in Pflanzen finden, oder als Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen auftreten, und die 3-Methylkaffeesäure oder Ferulasäure in das werthvolle Vanillin (S. 212) umgewandelt werden kann.

Kaffeesäure, *β-,3,4-Dioxyphenylacrylsäure*, *3,4-Dioxyzimmtsäure* und ihre Methyl- und Methylenäthersäuren gehen durch Reduction in Hydrokaffeesäuren und deren Aethersäuren (S. 223), durch Oxydation in Protocatechusäure und deren Aether über. Oxydirt man die Acetverbindungen der beiden Methylätherkaffeesäuren mit Kaliumpermanganat, so entstehen zunächst die Acetverbindungen der beiden Methylätherprotocatechualdehyde. Aus dem Protocatechualdehyd und seinen Aethern sind die Kaffeesäuren und ihre Aethersäuren mit Hülfe der Perkin'schen Reaction (S. 269) synthetisch dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben Kaffeesäure und ihre Aethersäuren: Protocatechusäure und Essigsäure:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH.CO_2H\\[3]OH\\[4]OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH.CO_2H\\[3]OCH_3\\[4]OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CHCO_2H\\[3]OH\\[4]OCH_3\end{cases}$
Kaffeesäure, Schmp. 213°	Ferulasäure, Schmp. 169°, giebt Vanillin.	Isoferulasäure, Schmp. 228°, giebt Isovanillin.

Die Kaffeesäure entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 225) mit Kalilauge, sie findet sich im Schierling, *Cicuta virosa* (B. **17**, 1922). Eisenchlorid bringt in ihrer Lösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Ferulasäure, m-*Methoxy*-p-*oxyzimmtsäure* findet sich im Harze von *Asa foetida* und ist aus Vanillin, sowie aus m-Methoxy-p-nitrozimmtsäure, dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf m-Methoxyzimmtsäureäther (B. **18**, R. 682) erhalten worden. Acetverbindung Schmp. 196⁰.

Isoferulasäure, m-*Oxy*-p-*methoxyzimmtsäure*, *Hesperitinsäure* ist zuerst durch Spaltung des Glycosides Hesperidin (s. d.) erhalten worden. Beide Methyläther können auch durch theilweise Methylirung der Kaffeesäure erhalten werden, wobei hauptsächlich Isoferulasäure entsteht. Acetverbindung Schmp. 199⁰.

Dimethylkaffeesäure $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 181⁰ (B. **14**, 959).

Piperonylacrylsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 232⁰ (B. **13**, 757).

Diacetkaffeesäure $(CH_3CO_2)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 190⁰ (B. **11**, 686).

α-Homokaffeesäure, 3,4-*Dioxy-α-methylzimmtsäure*, Schmp. 193⁰; ihre Monomethyläthersäure, die **Homoferulasäure** $(CH_3O)(OH)[3,4]C_6H_3CH{:}C(CH_3)COOH$, Schmp. 168⁰, giebt beim Glühen mit Kalk Isoeugenol (S. 265) (B. **15**, 2063).

α-Hydropiperinsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH_2.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, Schmp. 78⁰, entsteht aus Piperinsäure (S. 281) mit Natriumamalgam. Sie wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge (S. 274) in **β-Hydropiperinsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 131⁰, um. Die β-Säure giebt mit Natriumamalgam die sog. Piperhydronsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3[CH_2]_4CO_2H$, Schmp. 98⁰.

Umbellsäure, 2,4-*Dioxyzimmtsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3.CH{:}CH.CO_2H$ zersetzt sich gegen 240⁰. Sie entsteht durch Kochen mit Kalilauge aus

Umbelliferon, 4-*Oxycumarin* $HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH\\ [2]O-CO\end{cases}$, Schmp. 240⁰. Es finden sich in der Rinde des Seidelbastes, *Daphne mezereum*, und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferenharze, wie *Galbanum* und *Asa foetida*. Synthetisch entsteht es aus β-Resorcylaldehyd nach Bildungsweise 2) (S. 275) und aus Resorcin mit Aepfelsäure nach Bildungsweise 3) (S. 275). Es riecht ähnlich wie Cumarin, verhält sich ebenso gegen Kalilauge. Seine Alkyläther zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen, wie sie im Anschluss an o-Cumarsäure und Cumarin (S. 275) erörtert wurden (B. **19**, 1778).

β-Methylumbelliferon, 4-*Oxy-β-methylcumarin*, *Resocyanin* $HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3){:}CH\\ [2]O-\!\!-\!\!-CO\end{cases}$, Schmp. 185⁰, entsteht aus Resorcin und Acetessigester oder Acetylcyanessigester mit Schwefelsäure (B. **26**, R. 314). Siehe auch Resacetophenon S. 213.

α,β-Dimethylumbelliferon, Schmp. 256⁰ (B. **16**, 2127). Die entsprechenden Körper wurden aus Orcin nach Bildungsweisen 3) und 4) (S. 275) erhalten (B. **17**, 1649, 2188).

3-Oxycumarin, Schmp. 280—285⁰ unter Zersetzung, und **5-Oxycumarin**, Schmp. 249⁰, entstehen durch Behandlung von Brenzcatechin und von Hydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (B. **18**, R. 333).

C. **Trioxyzimmtsäuren.** Innere Anhydride, δ-Lactone von Trioxyzimmtsäuren sind das **Daphnetin**, 3,4-*Dioxycumarin*, Schmp. 255°, und das **Aesculetin**, 4,5-*Dioxycumarin*, die aromatischen Spaltungsproducte der isomeren Glycoside Daphnin (s. d.) und Aesculin (s. d.). Die diesen Dioxycumarinen entsprechenden Trioxyzimmtsäuren: **Aesculetinsäure** und **Daphnetinsäure** sind nur in Form von Aethersäuren und Aetherestern bekannt. Die Triaethyläther geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Triaethoxybenzoësäuren, die durch Abspaltung von CO_2 in Triaethoxybenzole übergehen (B. **15**, 2082; **17**, 1086; **20**, 1119).

D. **Tetraoxyzimmtsäuren.** Im **Fraxetin**, Schmp. 227°, dem aromatischen Spaltungsproduct des Glycosides Fraxin (s. d.), liegt der Monomethyläther eines Trioxycumarins vor. Auch synthetisch dargestellte Isomere des Fraxetins sind bekannt (B. **27**, R. 130).

8. **Phenylacetylencarbonsäuren.** Die der Propiolsäure entsprechende Phenylpropiolsäure ist wichtig wegen ihren genetischen Beziehungen zum Indigo und Isatin.

Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C{:}C.CO_2H$, Schmp. 136°, entsteht aus α- und β-Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoholischem Kali, aus Phenylacetylennatrium (S. 263) mit CO_2 (1870 Glaser, A. **154**, 140), aus ω-Bromstyrol (S. 262) mit CO_2 und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid des Zimmtsäureaethylesters (S. 251) durch Kochen mit alkoholischem Kali. Mit Wasser auf 120° erhitzt, zerfällt sie in Phenylacetylen und CO_2. Durch Addition von Wasserstoff aus Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure (S. 187), mit Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Alkohol in Zimmtsäure (B. **22**, 1181) über, durch Addition von Chlor- und Bromwasserstoff giebt sie β-Halogen- und Allo-β-halogenzimmtsäure (S. 271). Sie verbindet sich mit Halogenen zu Phenyldihalogenacrylsäuren (S. 271), mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin zu 3-*Phenylpyrazolon* (s. d.) und 1,3-*Diphenylpyrazolon* (B. **27**, 783), mit Natriummalonsäureester zu einer Tricarbonsäure, die durch CO_2-Abspaltung: Phenylglutaconsäure (S. 286) liefert (B. **27**, R. 163).

Phenylpropiolsäureaethylester $C_6H_5C{:}C.CO_2C_2H_5$, Sdep. 260° bis 270°, geht leicht in Benzoylessigester (S. 255) über.

Chlorid Sdep. 131° (25 mm). Amid Schmp. 99° (B. **25**, 3537).

o-**Nitrophenylpropiolsäure** zersetzt sich bei 156°, sie entsteht aus dem Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters durch Kochen mit alkoholischem Kali (Baeyer, A. **212**, 140). Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen, durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die o-Nitrophenylpropiolsäure unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, die sogleich in CO_2 und Isatin zerfällt. Ihr Silbersalz explodirt heftig beim Erhitzen.

Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker und Kalilauge oder xanthogensaurem Kali, auch durch Schwefelwasserstoff und Eisenvitriol, geht sie glatt

in Indigoblau (s. d.) über (1880 Baeyer, B. **13**, 2259). Trotz des verhältnissmässig hohen Preises wird daher die o-Nitrophenylpropiolsäure technisch dargestellt, um besonders beim Zeugdruck als Ersatz des natürlichen Indigo zu dienen.

o-Nitrophenylpropiolsäureaethylester, Schmp. 60⁰, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure und verwandelt sich beim Lösen in Schwefelsäure in den isomeren *Isatogensäureester*, mit Schwefelammonium in *Indoxylsäureester* (B. **14**, 1741):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\,.\,C.CO_2C_2H_5\\ [2]N<\dot{O}\end{cases} \xleftarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}[1]CH{:}CH.CO_2C_2H_5\\ [2]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH)\\ [2]N=\!=\end{cases}\!\!>C.CO_2C_2H_5$$

Isatogensäureester — o-Nitrophenylpropiolsäure-aethylester. — Indoxylsäureester.

p-Nitrophenylpropiolsäure schmilzt bei 198⁰ unter Zersetzung und entsteht aus dem Dibromid des p-Nitrozimmtsäureesters (s. o-Nitrosäure). Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen (S. 263). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100⁰ bildet sie p-Nitroacetophenon (S. 180). Ihr Aethylester, Schmp. 126⁰, geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35⁰ in p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 256) über.

o-Amidophenylpropiolsäure schmilzt bei 129⁰ unter Zersetzung in CO_2 und o-Amidophenylacetylen (S. 263). Sie entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **16**, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab. Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 180).

Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyril, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyril, wobei eine ringförmige Atomschliessung stattfindet (B. **15**, 2147):

$$C_6H_4\begin{cases}CCl{:}CH\\ N=\!=\!=\end{cases}\!\!>C.OH \xleftarrow[-H_2O]{+HCl} C_6H_4\begin{cases}[1]C\equiv C.CO_2H\\ [2]NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH){:}CH\\ N=\!=\!=\end{cases}\!\!>COH.$$

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70⁰ Cinnolinoxycarbonsäure (s. d.) bildet.

m-Methylphenylpropiolsäure $CH_3[3]C_6H_4.C{:}C.CO_2H$, Schmp. 109⁰ (B. **20**, 1215).

9. Phenyldiolefincarbonsäuren wurden aus Zimmtaldehyd mit Hülfe der Perkin'schen Reaction (S. 269) erhalten. **Cinnamenylacrylsäure** $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 165⁰. Nitril, Sdep. 285⁰, aus Cinnamenylcyanacrylsäure (S. 285). o- und p-Nitrosäure, Schmp. 217⁰ und 271⁰, wurden aus o- und p-Nitrocinnamenylaceton (S. 268) mit ClONa erhalten (A. **253**, 356). o-Amidosäure schmilzt bei 176⁰ unter Zersetzung (B. **18**, 2332). **Cinnamenylcroton-** und **Cinnamenylangelicasäure** schmelzen bei 157⁰ und 126⁰.

Piperinsäure, 3,4-*Methylendioxy-cinnamenylacrylsäure* $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 217⁰, entsteht neben Piperidin (s. d.) aus Piperin (s. d.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Synthetisch wurde sie aus Piperonylacroleïn (S. 267) mit Hülfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und aus Piperonylenmalonsäure (S. 285) (B. **23**, 1190). Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Piperinsäure in α- und β-Hydropiperinsäure (S. 279), durch Addition von 4 Brom in Tetrabromid über. Kaliumpermanganat oxydirt sie in verdünnter Lösung bei 0⁰ zu Piperonal und Traubensäure (B. **23**, 2372). Beim Schmelzen mit Kali-

hydrat zerfällt die Piperinsäure in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Ihr Chlorid liefert mit Piperidin das Piperin (s. d.).

Geschichte. Die Constitution der Piperinsäure wurde 1874 von Fittig und Mielck erkannt, ihre Synthese 1894 von Ladenburg und Scholtz ausgeführt (B. **27**, 2958).

α-Methyl-, α-Aethylpiperinsäure, Schmp. 208° und 179°, wurden wie die Piperinsäure synthetisch dargestellt (B. **28**, 1187).

IV. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger aromatischer Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann.

Weit dürftiger und noch ungleichmässiger als die einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte ist das Gebiet der einkernigen aromatischen Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten und ihrer Oxydationsproducte bebaut. Vor allem fehlen zur Zeit noch völlig die Alkohole und Aldehyde, von denen man die hierher gehörigen Carbonsäuren und ihre Abkömmlinge theoretisch ableiten kann. Eine streng folgerichtige Gliederung des Stoffes wurde daher nicht eingehalten, wenn auch im Grossen und Ganzen die Anordnung dieselbe ist, wie bei den Oxydationsproducten der einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole (S. 226—241, 241—260).

1) Phenylenoxyolefincarbonsäuren. Mit dem Cumarin isomer sind die inneren Anhydride oder Lactone der in freiem Zustand nicht bekannten beiden denkbaren o-Vinylalkoholbenzoësäuren: das Methylenphtalid und das Isocumarin.

Methylenphtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}CH_2 \\ [2]COO\end{matrix}\right.$, Schmp. 59°, entsteht durch Destillation der Phtalylessigsäure (S. 286). Es riecht wie Phtalid. Sein Dibromid schmilzt bei 98°. **Dichlormethylenphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}CCl_2 \\ [2]COO\end{matrix}\right.$, Schmp. 128°, entsteht neben **Tetrachlormethylphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CCl.CCl_3 \\ COO\end{matrix}\right.$, Schmp. 93°, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Eisessig und Phtalylchloressigsäure (A. **255**, 383; **268**, 294). **Aethylidenphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}CH.CH_3 \\ [2]COO\end{matrix}\right.$, Schmp. 64° (B. **19**, 838).

Isocumarin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{=}CH \\ [2]CO{-}O\end{matrix}\right.$, Schmp. 47°, Sdep. 285°, entsteht durch Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber, vermischt mit Porzellanpulver. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erwärmen mit Soda geht es über in

Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO_2H)_2$, Schmp. 183°, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das Anhydrid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2O$, Schmp. 234°, giebt. Imid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2NH$, Schmp. 285°, aus dem Anhydrid mit alkohol. Ammoniak bei 170° (B. **27**, 207).

Isocarbostyril $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{=}CH \\ [2]CO{-}NH\end{matrix}\right.$, Schmp. 208°, isomer mit Carbostyril (S. 273), das dem Isocumarin entsprechende Lactam, entsteht aus Isocumarin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° und durch Erhitzen von Isocarbostyrilcarbonsäure (S. 286) oder ihrem Silbersalz. Mit Zinkstaub destillirt geht es in Isochinolin (s. d.) über (B. **27**, 208).

3-Methylisocumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CH_3\\ [2]CO{-}O\end{cases}$, Schmp. 118°, entsteht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° aus dem **ψ-Diacetylcyanbenzylcyanid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(OOCCH_3)CH_3\\ [2]CN\quad CN\end{cases}$, Schmp. 135°, dem Product der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid (B. **27**, 831).

Aus dem 3-Methylisocumarin entsteht mit Ammoniak das entsprechende **3-Methylisocarbostyril**, Schmp. 211° (B. **25**, 3563).

Ein Abkömmling des Oxyvinylcumarins scheint das **Bergapten** $\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\;\;\;\;\;\;\;O\end{matrix}\Big\}C_6H(OCH_3)\Big\{\begin{matrix}CH{=}CH\\ O{-}CO\end{matrix}$ (?), Schmp. 188°, zu sein; es scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl aus, das durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet wird (B. **26**, R. 234).

2) Phenylenaldehydocarbonsäuren. **p-Aldehydozimmtsäure** $CHO[4]C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 247°, aus Terephtalaldehyd nach der Perkin'schen Reaction (S. 269) (A. **231**, 375).

2) Phenylendicarbonsäuren. **o-Zimmtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, schmilzt bei 174°, wobei sie sich in Phtalidessigsäure (S. 259) verwandelt, aus der sie beim Erwärmen mit Alkalien entsteht. Sie wird auch durch gelinde Oxydation von β-Naphtol mit Kaliumpermanganat erhalten und geht durch weitere Oxydation in o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 260) über (B. **21**, R. 654).

o-Cyanzimmtsäure $CN[2]C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, Schmp. 252°, entsteht aus α-Cyanbenzalchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und aus o-Amidozimmtsäure (B. **24**, 2574; **27**, R. 262).

p-Zimmtcarbonsäure, nicht schmelzbar, sublimirt. Sie entsteht aus Terephtalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Essigsäuranhydrid (A. **231**, 369).

o-Phenylendiacrylsäure $C_6H_4[1,2](CH{:}CH.CO_2H)_2$, schmilzt über 300°. Sie entsteht aus o-Xylendichlordimalonsäureester mit alkoholischem Kali (B. **19**, 435). **p-Phenylendiacrylsäure**, aus p-Aldehydozimmtsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. **231**, 377) und aus p-Xylylendibromdimalonsäureester.

4) Phenylolefinketole. **Oxymethylenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH{:}CH OH$ bildet aus seiner Natriumverbindung abgeschieden ein wenig beständiges Oel. Seine Natriumverbindung erhält man durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Ameisenester und Benzaldehyd. Früher wurde das Oxymethylenacetophenon als Benzoylacetaldehyd (S. 244) aufgefasst. Constitution der Oxymethylenverbindungen s. I, 312. Mit Phenylhydrazin geht es in Diphenylpyrazol (s. d.) über, mit Hydroxylamin giebt es Benzoylacetaldoxim s. S. 244.

5) Phenyloxyolefincarbonsäuren entstehen durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure und Eisessig. **Oxymethylenphenylessigester** $CH(OH){:}C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$ s. S. 252.

Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril, *Zimmtaldehydcyanhydrin*, $C_6H_5.CH{:}CH.C(OH).CN$, Schmp. 80°, giebt beim Verseifen mit conc. Salzsäure β-Benzoylpropionsäure (S. 256).

β-Benzylangelicalacton $C_6H_5.CH_2C\begin{cases}CH_2.COO\\ C.CH_3\end{cases}$ aus Benzyllävulinsäure (S. 257) durch Destillation.

6), 7) Phenylolefin- und -diolefin-α-ketoncarbonsäuren. **Cinnamylameisensäure** $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CO_2H$, hellgelbe gummiartige Masse,

Sie entsteht auch aus ihrem Nitril, dem bei 140° schmelzenden **Cinnamylcyanid** $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$ (B. **14**, 2472).

o-Nitrocinnamylameisensäure $NO_2[2]C_6H_4.CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 135°, aus o-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure. Sie wird durch Alkalien schon in der Kälte unter Abspaltung von Oxalsäure in Indigo (s. d.) verwandelt.

3,4-Methylendioxycinnamylameisensre $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 148—150° und **Piperonylenbrenztraubensäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 165—167°, aus Piperonal und Piperonylacroleïn (S. 267).

8) Phenylolefin-β-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von Acetessigester und aromatischen Aldehyden mittelst Salzsäuregas (A. **218**, 177). **Benzalacetessigester** $C_6H_5.CH:C<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, Schmp. 59°, Sdep. 181° (17 mm) (A. **281**, 63). m-Nitroester, Schmp. 112° (B. **26**, R. 448). **Allylbenzoylessigester** $C_6H_5.COCH<^{CO_2C_2H_5}_{CH_2.CH:CH_2}$, Schmp. 122° (B. **16**, 2132). **Benzaldiaethylacetessigester** $C_6H_5.CH:CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, Schmp. 101°.

9) Phenylolefin-γ-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation 1) von Aldehyden und Ketoncarbonsäuren mit Säuren oder Alkalien, 2) von Olefindicarbonsäureanhydriden, wie Maleïnsäure-, Citraconsäureanhydrid und Benzolen mit Aluminiumchlorid.

β-Benzoylacrylsäure $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 96°, entsteht aus Maleïnsäureanhydrid (s. o.), sowie aus Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure (S. 257) mit SO_4H_2. **Trichloraethylidenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$, Schmp. 102°, entsteht aus Chloralacetophenon (S. 257) mit SO_4H_2. **β-Benzoylcrotonsäure** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$, Schmp. 113°, aus Citraconsäureanhydrid (B. **15**, 891).

β-Benzallaevulinsäure $C_6H_5.CH:C<^{CH_2.CO_2H}_{CO.CH_3}$, Schmp. 125°, entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Laevulinsäure in saurer Lösung. Sie geht bei der Destillation in 3-Acetyl-1-naphtol, bei der Oxydation in Phenylitaconsäure, bei der Reduction in β-Benzyllaevulinsäure (S. 257) über. Mit Hydroxylamin giebt sie das neutrale *Lactoxim*: **Benzallaevoxim** $C_6H_5.CH:C<^{CH_2.CO}_{C:N.O}$ (mit CH_3 am C:N), Schmp. 94°.

δ-Benzallaevulinsäure $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, Schmp. 120°, entsteht aus Benzaldehyd und Laevulinsäure in alkalischer Lösung. Sie giebt bei der Destillation **Benzalangelicalacton**, Schmp. 90° (B. **24**, 3202).

10), 11) Phenylolefin- und -diolefindicarbonsäuren. **Benzalmalonsäure** $C_6H_5CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt unter Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure (S. 271). Sie entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Ihr Aethylester, Sdep. 198° (13 mm), entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäureester und Salzsäure. Er addirt weit leichter als die freie Säure. Der Methylester geht mit Anilin sowie Phenylhydrazin in **β-Anilido-** und **β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester**, Schmp. 117° und 94°, über (B. **28**, 145). Mit substituirten Benzaldehyden wurden substituirte Benzalmalonsäuren erhalten, z. B. **Nitrobenzalmalonsäure**, welche durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak in β-Carbostyrilcarbonsäure übergeht (B. **21**, R. 253).

α-Cyanzimmtsäure, *Halbnitril der Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH:C<^{CO_2H}_{CN}$ Schmp. 180°, entsteht aus Benzaldehyd mit Cyanessigsäure in der Wärme, oder beim Aufkochen mit Cyanacetylchlorid. Geht beim Erhitzen in

Zimmtsäurenitril über (S. 279). Methyl- und Aethylester, Schmp. 70° und 50°. Eine grössere Anzahl Halbnitrile von ungesättigten aromatischen Malonsäuren verwandter Constitution sind durch Combination der leichter zugänglichen aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure erhalten worden (B. **27**, R. 262).

β-Carbostyrilcarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H \\ [2]NH.CO\end{cases}$ entsteht aus o-Amidobenzaldehyd beim Erhitzen mit Malonsäure auf 120° und aus o-Nitrobenzalmalonsäure (S. 284) (B. **21**, R. 353). Das Silbersalz giebt beim Erhitzen Carbostyril.

Cumarincarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H \\ [2]O-CO\end{cases}$, Schmp. 187°, zerfällt bei 290° in CO_2 und Cumarin (S. 277). Sie entsteht aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig, sowie aus

Cyancumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CN \\ [2]O-CO\end{cases}$, Schmp. 182°, das man mit verdünnter Schwefelsäure aus **o-Oxybenzaldicyanessigester** $HO[2]C_6H_4CH[CH(CN).CO_2C_2H_5]_2 + {}^1/_2H_2O$, Schmp. 140°, dem Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Cyanessigester gewinnt (B. **27**, R. 576).

Cinnamenylmalonsäure, *Phenylbutindicarbonsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, Schmp. 208° (B. **19**, R. 350). **Cinnamenylcyanacrylsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN)CO_2H$, Schmp. 212°. **Piperonylenmalonsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 205° unter Zerfall in CO_2 und Piperinsäure (S. 281) (B. **28**, 1190).

Phenylmaleïnsäure $\begin{matrix}CH.CO_2H \\ C_6H_5C.CO_2H\end{matrix}$ verwandelt sich schon unter 100° in ihr Anhydrid, Schmp. 119°, das aus Phenylbernsteinsäure mit Brom und PBr_3 neben Phenyläpfelsäure entsteht, beim Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser (B. **23**, R. 573).

Phenylitaconsäure $\begin{matrix}C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 172°, entsteht 1) aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumaethylat, 2) aus Phenylparaconsäureester mit Natriumaethylat. Sie geht beim Schmelzen, am besten unter vermindertem Druck, in Wasser und ihr Anhydrid, Schmp. 163° bis 166° über, das sich bei jedesmaligem Schmelzen zu einem geringen Theil in das isomere Phenylcitraconsäureanhydrid, Schmp. 60°, verwandelt. Mit Wasser entsteht daraus die **Phenylcitraconsäure**, Schmp. 103° bis 106°. Setzt man die Phenylcitraconsäure in Chloroformlösung unter Zusatz von wenig Brom dem Sonnenlicht aus, so wird sie zu **Phenylmesaconsäure**, Schmp. 210°.

Am merkwürdigsten ist die Umwandlung der Phenylitaconsäure in Chloroformlösung, mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom versetzt, im Sonnenlicht in **Phenylaticonsäure**, Schmp. 148° (B. **26**, 40, 2082; **27**, 2405) (I, 456).

Cumarinpropionsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=C.CH<^{CO_2H}_{CH_3} \\ [2]O——CO\end{cases}$ Schmp. 171°, entsteht neben o-Oxyphenylisocrotonsäure aus Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Sie geht bei der Destillation in α-Aethylcumarin über (A. **255**, 285).

Methylphenylitaconsäure $\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3\end{matrix}>C=\begin{matrix}C.CO_2H \\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$ schmilzt bei 161—163° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Bernsteinsäureaethylester, Acetophenon und Natriumaethylat in Aether (A. **282**, 288).

Phenylglutaconsäure $\begin{matrix}C_6H_5.C:CH.CO_2H \\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 154°, aus Phenylpropiolsäureester und Natriummalonsäureester (B. **27**, R. 163).

Benzalglutarsäure $\begin{matrix}C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ CH_2.CH_2CO_2H\end{matrix}$ (A. **282**, 338).

Benzylglutaconsäureester $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H \\ CH:CH.CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 145° (A. **222**, 261). Aethylester, Sdep. 203° (10 mm), giebt mit wässerigem Ammoniak bei 100°: *Dihydroxybenzylpyridin*, Schmp. 184° (B. **26**, R. 318). (Vgl. Constitution des Pyridins).

12) Phenylenoxyolefindicarbonsäuren. In demselben Verhältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtalylessigsäure und Cumarincarbonsäure zueinander. Phtalylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 269) auf Phtalsäureanhydrid erhalten:

Phtalylessigsäure $C_6H_5\begin{cases}C=CH.CO_2H \\ COO\end{cases}$ schmilzt über 260° unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in CO_2 und Methylenphtalid (S. 282). Mit Alkali im Ueberschuss giebt sie Benzoylessig-o-carbonsäure (S. 260), mit Wasser erhitzt CO_2 und o-Acetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimidessigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtalylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrindencarbonsäure (s. d.) umgelagert (B. **26**, 953).

Isocumarincarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=C-CO_2H \\ [2]CO-O\end{cases}$, Schmp. 237°, entsteht aus o-Carbophenylglycerinsäurelacton (S. 260) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in **Isocarbostyrilcarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=C.CO_2H \\ [2]CO-NH\end{cases}$, Schmp. 320°, über; siehe auch Isocarbostyril (B. **25**, 1138).

13) Phenylenoxyolefintricarbonsäuren. **Phtalylmalonsäureester** $C_6H_4\begin{cases}[1]C=C(CO_2C_2H_5)_2 \\ [2]COO\end{cases}$, Schmp. 74°, entsteht neben Phtalyldimalonsäureester (S. 260) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. **242**, 46).

Phtalylcyanessigester $C_6H_4\begin{cases}[1]C=C\begin{matrix}CO_2C_2H_5 \\ CN\end{matrix} \\ [2]COO\end{cases}$ Schmp. 175°, entsteht aus Phtalylchlorid und Natriumcyanessigester (B. **26**, R. 370).

B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der That waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Körper, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an

die Chinone (S. 155) erinnert, ist man sogar geneigt, als Abkömmlinge hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufassen. Auch haben wir bei den Fettkörpern Reactionen kennen gelernt, die uns jetzt wieder begegnen werden, bei denen einkernige hydroaromatische Substanzen entstehen. An die wichtigsten Klassen der hydroaromatischen Verbindungen reihen wir die Terpene und Campher (S. 11).

1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Substanzen ist das Hexahydrobenzol, zu dem sich Tetra- und Dihydrobenzol ähnlich verhalten, wie ein Olefin und ein Diolefin zu dem Paraffin von derselben Anzahl Kohlenstoffatomen. Bei dieser Betrachtung ist die Möglichkeit, dass in den Tetra- und Dihydrobenzolen, sowie ihren Abkömmlingen sog. Parabindungen und Metabindungen, d. h. Bindungen zwischen in p- oder in m-Stellung zueinander befindlichen Ringkohlenstoffatomen vorkommen können, nicht berücksichtigt worden. Derartige Bindungen, besonders Parabindungen, war man geneigt in manchen Terpenen anzunehmen, die mit den synthetisch gewonnenen dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Im chemischen Verhalten gleichen die Hexahydrobenzole, die mit Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer sind, den Paraffinen, sie gehören zu den Cycloparaffinen (vgl. I, 83; II, 1), die Tetrahydrobenzole gehören zu den Cycloolefinen, die Dihydrobenzole zu den Cyclodiolefinen, während das Benzol selbst, wenn man die von Aug. Kekulé für dasselbe angenommene Formel bevorzugt, das denkbar einfachste Cyclotriolefin ist (vgl. S. 2).

Die Reduction des Benzols zu Hexahydrobenzol wurde zuerst 1867 von Berthelot ausgeführt. Rein erhielt Baeyer 1894 das Hexahydrobenzol im Verlaufe einer Untersuchung, bei der er die einfachsten Vertreter der hydroaromatischen Substanzen, das Hexahydrobenzol, das Tetrahydrobenzol und das Dihydrobenzol, aus dem p-Diketohexamethylen, dem Spaltungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters (I, 435) bereiten lehrte. Vor der Einzelbeschreibung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe möge diese wichtige Versuchsreihe an der Hand einer schematischen Darstellung kurz besprochen werden. Die eingeklammerten Zahlen neben den Namen beziehen sich auf die Formeln des Schemas.

Durch Reduction geht p-Diketohexamethylen (1) in Chinit (2) über, aus dem mit Bromwasserstoff: p-Dibromhexamethylen (3), mit Jodwasserstoff neben p-Dijodhexamethylen das Monojodhydrin (4) des Chinits entsteht, letzteres giebt bei der Reduction: Oxyhexamethylen (5). Brom- und Jodwasserstoff wandeln das Oxyhexamethylen (5) in Brom- und Jodhexamethylen (6, 7) um. Erhitzt man p-Dibromhexamethylen und Monobromhexamethylen mit Chinolin, so erhält man aus ersterem Tetrahydro-

Benzol (8), aus letzterem **Dihydrobenzol** (9), während Monojodhexamethylen mit Zinkstaub und Eisessig zu **Hexahydrobenzol** (10) reducirt wird:

(1) $CO<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CO$ → (2) $HO.CH<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.OH$ → (3) $CHBr<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CHBr$ → (9) $CH{=CH.CH_2 \atop -CH_2.CH}{\diagdown \atop =}CH$ oder $CH{=CH.CH= \atop -CH_2.CH_2-}CH$

(2) → (4) $CHJ<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.OH$ → (5) $CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.OH$ → (6) $CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CHBr$

(5) → (7) $CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CHJ$ → (10) $CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH_2$

(6) → (8) $CH_2<{CH_2.CH= \atop CH_2.CH_2-}CH$

Die von **Stohmann** bestimmten Verbrennungswärmen (V.) und die Siedepunkte des Benzols, der drei Hydrobenzole und des Hexan zeigen folgende Werthe und Unterschiede (U.):

	(V.)	(U.)	Sdep.	(U.) annähernd
C_6H_6	= 779,8	(U.) = 68,2 Cal.	80,4°	(U.) = +5°
C_6H_8	„ = 848,0	„ = 44,0 „	„ 84—86°	„ = —2,5°
C_6H_{10}	„ = 892,0	„ = 41,2 „	„ 82—64°	„ = —3,0°
C_6H_{12}	„ = 933,2	„ = 58,0 „	„ 79—79,5°	„ = —10°.
C_6H_{14}	„ = 991,2		„ 69°	

„Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müssten gleich sein, wenn die Uebergänge gleicher Natur wären.“ Die Grösse der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Grösse der Verschiedenheit der mit der Reduction verbundenen Vorgänge aus (A. 278, 115). Ueber die Verwerthung der Molekularrefraction zur Erkenntniss der Structurunterschiede dieser Kohlenwasserstoffe vgl. **Brühl**, B. 27, 1065.

1a. Hexahydrobenzole, Naphtene [*Cyclohexane*].

Hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums (I. 82) (**Beilstein** und **Kurbatow**, B. 13, 1818), sie sind daher von **Markownikow** als **Naphtene** bezeichnet worden. Auch in den durch Destillation von Colophonium bereiteten *Harzölen* sind Hexahydrobenzole aufgefunden worden. Künstlich entstehen sie durch Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur. Der Aufspaltung durch Wasserstoff setzt das Hexahydrobenzol einen grossen Widerstand entgegen (A. 278, 88). Leichter erhält man sie durch Reduction ihrer Halogensubstitutionsproducte.

Die Hexahydrobenzole unterscheiden sich von den mit ihnen isomeren Olefinen durch ihr höheres specifisches Gewicht und die Unfähigkeit Brom zu addiren. Wie die Paraffine werden sie durch Chlor zunächst in Monochlorsubstitutionsproducte verwandelt, aus denen man Ester von einsäurigen Alkoholen, Amine und Tetrahydrobenzole nach bekannten Methoden bereiten kann. Die Hexahydrobenzole geben durch Einwirkung

von Brom und Aluminiumbromid, sowie schwierig durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Mit verdünnter Salpetersäure sind jedoch auch Nitrosubstitutionsproducte der Hydrobenzole erhalten worden (B. **25**, R. 107; **28**, 577).

Hexahydrobenzol . .	Sdep. 79°;	spec. Gew.	0,7473 (0°).
Hexahydrotoluol . .	„ 100°;	„ „	0,7778 (0°).
Hexahydro-m-xylol . .	„ 118°;	„ „	0,7814 (0°).
Hexahydro-cumol . .	„ 148°;	„ „	0,787 (20°).
Hexahydromesitylen .	„ 137°;	„ „	—
1,3,4-Hexahydropseudocumol .	„ 135°;	„ „	0,7812 (12°).
Hexahydrocymol s. Terpene S. 304.			

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Hexahydrobenzol (B. **28**, 1234), Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol und Hexahydropseudocumol im Naphta des kaukasischen Petroleums, Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol, Hexahydrocumol, Hexahydrocymol im Harzöl gefunden worden.

Hexahydrobenzol, *Naphten, Hexamethylen, Ringhexen* [*Cyclohexan*] $CH_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH_2$ entsteht auch durch Reduction von Jodhexamethylen (S. 288) und durch Einwirkung von Natrium auf synthetisches Hexamethylenbromid. Es ist eine petroleumartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit (A. **278**, 110; B. **27**, 216).

Hexahydrotoluol, *Heptanaphten* [*Methylcyclohexan*] ist auch aus Suberonylalkohol (S. 10) mit JH bei 140° (B. **25**, R. 858) und aus Perseït (I, 520) erhalten worden. Er liefert mit Brom und Aluminiumbromid **Pentabromtoluol**, Schmp. 282°.

Hexahydro-m-xylol, *Oktonaphten* [1,3-*Dimethylcyclohexan*] entsteht auch aus Camphersäure, aus Heptanaphtencarbonsäure mit JH (A. **225**, 110; B. **24**, 2718; **25**, 920) und aus Hexahydro-2,6-dimethylphenol (S. 291).

Hexahydro-p-xylol, aus Bromcampher mit $ZnCl_2$ bei 160° (B. **13**, 1407).

[1,3]-**Diaethylhexahydrobenzol**, Sdep. 170°, spec. Gew. 0,7957 (22°/4°), $n_D = 1,4388$ (20°), ist isomer mit Hexahydrocymol, entsteht aus Hexahydro-2,6-diaethylphenol (S. 291).

Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole. Bildungsweisen: 1) Durch Substitution von Chlor aus Hexahydrobenzolen. 2) Durch Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an Di- und Tetrahydrobenzole. 3) Durch Addition von Halogen an Benzole und Halogenbenzole (S. 41). 4) Aus Oxyhexahydrobenzolen durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen.

Durch die Bildungsweise 3) ist man mit eigenthümlichen Isomerieerscheinungen bekannt geworden. Man fand zwei isomere Benzolhexachloride und zwei isomere Chlorbenzolhexachloride. Die Ursache dieser Isomerie ist man geneigt in der verschiedenen Stellung der angelagerten Halogenatome zu der Kohlenstoffringebene zu sehen, ähnlich wie bei den isomeren Trithioaldehyden (I, 200) und den isomeren Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren (S. 6, 7, 9). Im Anschluss an die Hexahydrobenzole werden nur die nach Bildungsweise 3) dargestellten Additionsproducte abgehandelt, die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff schliesslich in Halogensubstitutionsproducte des Benzols übergehen.

α- oder **trans-Benzolhexachlorid** $C_6H_6Cl_6$, Schmp. 157°, Sdep. 218° (**345** mm) unter Zerfall in 3HCl und as-Trichlorbenzol (S. 43). *β*- oder **cis-**

Benzolhexachlorid schmilzt und sublimirt gegen 310°. Das α-Benzolhexachlorid wurde aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht erhalten (1825 Faraday, 1835 Mitscherlich, Pogg. A. **35**, 370). α- und β-Benzolhexachlorid entstehen beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (1884 Meunier, B. **18**, R. 149; **19**, R. 348) oder noch besser in ein Gemisch von Benzol und 1pctiger Natronlauge. Man trennt die α-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf von der wenig flüchtigen β-Verbindung (B. **24**, R. 632) oder durch Chloroform von der viel schwerer löslichen β-Verbindung. Von den beiden Modificationen ist die β-Verbindung die widerstandsfähigere, sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali weit schwieriger in as-Trichlorbenzol als die α-Verbindung, gegen alkoholisches Cyankalium ist sie unempfindlich, während beim Kochen mit diesem Reagens die α-Verbindung in as-Trichlorbenzol übergeht. In alkoholischer Lösung geht die α-Verbindung mit Zink in Benzol über (Z. f. Ch. 1871 N. F. **7**, 284, 293).

α- und β-**Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$ schmelzen bei 146° und 260°, liefern mit alkoholischem Kali 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (A. **141**, 101; B. **25**, 373). 1,2,4-**Trichlorbenzolhexachlorid** $C_6H_3Cl_9$, Schmp. 95°.

Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$, Schmp. 212°, entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Brom auf siedendes Benzol. Bei der BrH-Abspaltung giebt es 1,2,4-Tribrombenzol (Pogg. A. **35**, 374). Es ist isomorph mit α-Benzolhexachlorid (B. **18**, R. 553).

1b. Tetrahydrobenzole, Naphtylene [*Cyclohexene*].

Tetrahydrotoluol ist neben Hexahydrotoluolen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen in der Harzessenz aufgefunden worden. Aus den Hexahydrobenzolen können Tetrahydrobenzole durch Einführung von Cl und Abspaltung von ClH erhalten worden. Zu den Tetrahydrobenzolen gehören aus Terpenen und ihren Abkömmlingen erhaltene Kohlenwasserstoffe, wie *Carvomenthen* und *Menthen* (S. 311).

Tetrahydrobenzol $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH$, Sdep. 82—84° (s. S. 288) wird aus Monobromhexamethylen (S. 291) durch Destillation mit Chinolin erhalten. Es ist eine farblose, petroleumähnlich, weniger lauchartig als das Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, die durch concentrirte Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Dibromid flüssig. Nitrosochlorid schmilzt bei 152°, Nitrosat $NO.C_6H_{10}.O.NO_2$ bei 150° unter Zers. (A. **278**, 107).

1c. Dihydrobenzole [*Cyclohexadiëne*].

Zu den Dihydrobenzolen gehören wahrscheinlich einige der in der Natur vorkommenden Terpene, denen die künstlich dargestellten Vertreter der Dihydrobenzole im Verhalten sehr ähnlich sind. Von der Gewinnung des einfachsten hierher gehörigen Kohlenwasserstoffs, des Dihydrobenzols, aus Succinylobernsteinsäureester war bereits oben (S. 288) die Rede. Auf demselben Weg wurden aus Dialkylsuccinylobernsteinsäureestern Di-p-alkyldihydrobenzole bereitet.

Dihydrobenzol [*Cyclohexadiën*] $CH<\begin{smallmatrix}CH.CH_2\\CH_2.CH\end{smallmatrix}>CH$ oder $CH<\begin{smallmatrix}CH\ .\ CH\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CH$ Sdep. 84—86°, entsteht aus p-Dibromhexamethylen durch Erhitzen mit Chinolin (S. 287). Es ist eine benzolähnlich, lauchartig riechende Flüssig-

keit, die wie die eigentlichen Terpene an der Luft verharzt, MnO_4K-lösung sofort entfärbt und sich wie Sylvestren (S. 309) mit conc. Schwefelsäure blau färbt. **Dihydrobenzoltetrabromid**, Schmp. 184—185° (B. **25**, 1840).

Dihydrotoluol C_7H_{10}, Sdep. 105—108°, aus Toluol mit PH_4J (A. **155**, 271).

Dihydro-o-xylol, Cantharen $C_6H_6[1,2](CH_3)_2$, Sdep. 134—135°, entsteht aus *Cantharsäure* $C_{10}H_{12}O_4$, einem Umwandlungsproduct des *Cantharidins*, durch Destillation mit Aetzkalk. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht es in o-Toluylsäure und o-Phtalsäure über (B. **25**, 2453). Es riecht terpentinartig und verharzt an der Luft (1878 Piccard).

m-**Dihydroisoxylol** $CH_3.C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CH_2}{CH=C(CH_3)}\gtrdot CH_2$, Sdep. 132—134°, spec. Gew. 0,8275 (20°), entsteht mit $ZnCl_2$ aus Methylheptenon (S. 307, 314). Durch Salpetersäure wird es in Mononitro-m-xylol umgewandelt (A. **258**, 326).

Wie das Dihydrobenzol aus dem p-Dibromhexamethylen, so wurden aus den entsprechend gewonnenen Dibromiden die folgenden Dialkyldihydrobenzole bereitet (B. **26**, 232), bei denen dieselbe Unsicherheit in Betreff der Constitution besteht, wie bei dem Dihydrobenzol. Das synthetische Dihydrocymol ist mit den Terpenen isomer und ist dem Terpinen sehr ähnlich:

Dihydro-p-xylol, Sdep. 133—134°. **Dihydro-p-diaethylbenzol**, Sdep. 180° bis 185°. **Dihydro-p-methylisopropylbenzol**, *Dihydro-p-cymol*, Sdep. 174°.

Aus Monalkylsuccinylobernsteinsäureestern wurden auf demselben Weg (S. 287) Monalkyldihydrobenzole erhalten.

2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu den Ringalkoholen gehören einige früher zu den Zuckerarten gerechnete Verbindungen, der Quercit und der Inosit, sowie die bei den Terpenen beschriebenen Ringalkohole der Terpan- oder Menthangruppe (S. 307); andere wurden durch Reduction der entsprechenden aromatischen oder hydroaromatischen Verbindungen gewonnen.

Hexahydrophenol, [*Cyclohexanol*] $C_6H_{11}(OH)$, Schmp. +15°, Sdep. 158° (720 mm), entsteht aus p-Jodhexahydrophenol, dem Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Chinit, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Es riecht wie Fuselöl und ist leichter in Wasser löslich als die aliphatischen Alkohole mit 6 C-Atomen (B. **26**, 229). Acetylverbindung Schmp. 104°. Mit BrH giebt es das **Bromcyclohexan**, Sdep. 162° (720 mm), vgl. Tetrahydrobenzol. **Hexahydro-2,6-dimethylphenol**, Sdep. 174°, und **Hexahydro-2,6-diaethylphenol**, Schmp. 77°, Sdep. 210°, entstehen aus den entsprechenden Ketonen (S. 293).

Chinit, [*Cyclohexan-1,4-diol*] $HOCH\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}\gtrdot CHOH$, Schmp. 144°, bildet sich aus p-Diketohexamethylen (S. 293), wie 1892 A. v. Baeyer zeigte, bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2. Es schmeckt erst süss, dann bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Chromsäure zu Chinon oxydirt (B. **25**, 1038). Der Chinit dient als Ausgangskörper zur Gewinnung „aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols" (B. **26**, 229); er liefert mit Jodwasserstoff das p-**Jodcyclohexanol** und p-**Dijodcyclohexan**, ersteres giebt bei der Reduction das Hexahydrophenol, letzteres das Cyclohexan (S. 288). Das p-**Dibromcyclohexan** geht leicht in *Dihydrobenzol* (S. 290) über (B. **26**, 230). 2,5-**Dimethylchinit**, aus dem entsprechenden Diketon (B. **25**, 2122).

Phloroglucit, s-*Trioxyhexamethylen*, [*Cyclohexan*-1,3,5-*triol*] $HOCH<\begin{smallmatrix}CH_2-CH(OH)\\CH_2-CH(OH)\end{smallmatrix}>CH_2 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 184⁰, entsteht aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener Lösund (B. **27**, 357).

Quercit, [*Cyclohexanpentol*] $CH_2<\begin{smallmatrix}CH(OH)-CH(OH)\\CH(OH)-CH(OH)\end{smallmatrix}>CH(OH)$, Schmp. 235⁰, $[\alpha]_D = +24{,}16^0$, findet sich in den Eicheln, deren wässeriger Auszug durch Vergährung mit Bierhefe von Glycosen befreit wird. Der Quercit gährt nicht mit Hefe, er geht mit HJ-Säure in Benzol, Hexan, Phenol, Chinon und Hydrochinon über (Prunier); durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure (I, 547) und Trioxyglutarsäure (I, 516) (B. **22**, 518).

Inosit, *Hexahydrohexaoxybenzol*, [*Cyclohexanhexol*] $C_6H_6(OH)_6$ ist in einer optisch inactiven und zwei activen Modificationen bekannt.

i-Inosit, *Phaseomannit*, *Dambose* $C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 225⁰, findet sich im Herzmuskel und im Harn bei übermässiger Wasserzufuhr, ferner in den unreifen Schnittbohnen, den Früchten von *Phaseolus vulgaris* und den unreifen Samen der Gartenerbse. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf 170⁰ bildet der i-Inosit: Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol (Maquenne). Durch conc. Salpetersäure wird der i-Inosit in Di- und Tetraoxychinon (S. 159), sowie in Rhodizonsäure (S. 160) verwandelt (B. **20**, R. 478; **23**, R. 26). **Dambonit** $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2 + 3H_2O$ ist der Dimethyläther des i-Inosits und findet sich im Kautschuk von Gabon. **i-Inosithexaacetat**, Schmp. 211⁰.

d-**Inosit**, Schmp. 247⁰, $[\alpha]_D = +65^0$, aus Pinit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Pinit**, *Matezit* $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, Schmp. 186⁰, $[\alpha]_D = +65{,}51^0$, findet sich im Safte von *Pinus lambertina*, ferner im Kautskhuk von der Liane *Mateza roritina* aus Madagaskar.

l-**Inosit**, Schmp. 238⁰, $[\alpha]_D = -55^0$, aus Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure, **Quebrachit** $C_6H_6(OH)_5OCH_3$, Schmp. 186⁰, $[\alpha]_D = -80^0$, findet sich in der Quebrachorinde.

Anhang: Unter dem Namen **Phenose** $C_6H_6(OH)_6$ (?) ist eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Substanz beschrieben worden, die süss schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und nicht zu gähren vermag. Sie wurde durch Sodalösung aus dem Additionsproduct von 3ClOH an Benzol: $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ erhalten (A. **136**, 323).

Ringalkohole des Tetrahydrobenzols: **Tetrahydrophenol** [Δ_3-*Cyclohexenol*][1] $CH<\begin{smallmatrix}CH—CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CHOH$, Sdep. 163⁰, entsteht durch Destillation von p-Jodcyclohexanol (S. 291) mit Chinolin.

3. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe

wurden durch Reduction der entsprechenden Oxime mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten, zu ihnen gehören die bei den Terpenen abgehandelten Ringamine der Terpan- und Methangruppe. **Amidohexamethylen** $C_6H_{11}NH_2$, isomer mit Methylpiperidinen, Sdep. 133⁰, riecht ähnlich wie Coniin; es ist wenig löslich in Wasser. Acetverb. Schmp. 104⁰. Benzoylverb. Schmp. 147⁰. Phenylharnstoffabk. Schmp. 180⁰. Phenylthioharnstoffabk. Schmp. 147⁰.

---

[1]) Δ bezeichnet eine doppelte Bindung, die zugesetzte Zahl, hier 3, dass dies Kohlenstoffatom 3 an Kohlenstoffatom 4 doppelt gebunden ist.

m-**Diamidohexamethylen** $C_6H_{10}[1,3](NH_2)_2$, Sdep. 193°, riecht wie Aethylendiamin, löst sich in Wasser; durch salpetrige Säure zerfällt es in Stickstoff und Dihydrobenzol (A. 278, 39). Diacetverb. Schmp. 256°.

p-**Diamidohexamethylen** $C_6H_{10}[1,4](NH_2)_2$, flüssig (B. 27, 1449).

Tetrahydro-m-toluidin $CH_2<^{C(CH_3):CH}_{CH_2-CH_2}>CH.NH_2$, Sdep. 152—155° (A. 281, 102), **Tetrahydro-s-xylidin** $CH_2<^{C(CH_3)=CH}_{CH(CH_3).CH_2}>CH.NH_2$, Sdep. 169°, entstehen aus den Oximen der entsprechenden Ketone (s. u.).

4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

a. Ringketone des Hexamethylens oder Hexahydrobenzols.

Pimelinketon, [*Cyclohexanon*], *Ketohexamethylen* $CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>CO$. Sdep. 155°, pfeffermünzartig riechendes Oel, ist 1) durch Oxydation von Hexahydrophenol (S. 291); 2) durch Reduction von Phenol unter Anwendung von Wechselströmen; 3) durch Destillation von n-pimelinsaurem Calcium (I, 445) erhalten worden. Durch Reduction geht es in [*Cyclohexanol*] (S. 291), durch Oxydation mit Salpetersäure in *Adipinsäure* (I, 245) über. Oxim Schmp. 88°. Phenylhydrazon, Schmp. 74—77°, geht durch Mineralsäuren unter NH_3-Abspaltung in Tetrahydrocarbazol (s. d.) über (A. 278, 100). 2,6-**Dimethyl-** und 2,6-**Diaethylketohexamethylen**, Sdep. 173° und 206°, entstehen aus den entsprechenden α_2-Dialkylpimelinsäuren (B. 28, 1341).

[**Cyclohexandione**]. Die Theorie lässt drei isomere Diketohexamethylene voraussehen, von denen zwei, das Dihydroresorcin und das Tetrahydrochinon bekannt sind. Das Dihydroresorcin hat ähnlich, wie viele *Oxymethylen*verbindungen (I, 312), den Charakter einer einbasischen Säure und ist vielleicht als ungesättigtes Ring-m-ketol aufzufassen.

Dihydroresorcin, [1,3-*Cyclohexandion*], m-*Diketohexamethylen* $CH_2<^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}>CH_2$ oder $CH_2<^{CH_2-CO}_{CH_2-C(OH)}>CH$ schmilzt unter Zersetzung bei 104—106°, es entsteht durch Eintragen von reinem Natriumamalgam in eine siedende, wässerige Resorcinlösung unter Einleiten von CO_2. Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Durch Oxydation geht es in Glutarsäure und CO_2 über. Es reagirt sauer und zersetzt Alkali- und Erdalkalicarbonate, was im Verein mit der Oxydation zu Glutarsäure für die zweite Formel spricht, andrerseits liefert es ein Dioxim $C_6H_8(NOH)_2 + 2H_2O$, das wasserfrei bei 154—157° schmilzt; vgl. oben m-Diamidohexamethylen und das m-Dioxyhexahydroisophtalsäurenitril (S. 301) (A. 278, 20).

Tetrahydrochinon, [1,4-*Cyclohexandion*], p-*Diketohexamethylen* $CO<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>CO$, Schmp. 78° entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung mit conc. Schwefelsäure aus Succinylobernsteinsäureester. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert ein Dioxim, Schmp. 192°; vgl. oben p-Diamidohexamethylen. Durch Reduction geht das p-Diketohexamethylen in *Chinit* (S. 291) über; vgl. auch α-Dioxyhexahydroterephtalsäure (S. 301).

p-**Dimethyl-p-diketohexamethylen,** [2,5-*Dimethyl*-1,4-*cyclohexandion*], Schmp. 93°, aus p-Dimethylsuccinylobernsteinsäureester (B. 25, 2122).

Ketohexantrione. Das Phloroglucin liefert Abkömmlinge, die sich von der Formel des 1,3,5-Trioxybenzols und solche, die sich von

der Formel des 1,3,5-Triketohexamethylens ableiten. Es wurde im Anschluss an das Pyrogallol und Oxyhydrochinon (S. 153, 154) abgehandelt, ebenso die Hexaalkylabkömmlinge des Phloroglucins.

Hexaketohexamethylen ist wahrscheinlich das bei den Chinonen beschriebene Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ (S. 160).

Halogensubstituirte Ringketone des Hexahydrobenzols entstehen durch andauernde Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole, Chinone und Oxychinone. Mehrere der Ketochloride lassen sich leicht in halogensubstituirte Ketopentenderivate umwandeln, und in hochgechlorte Fettkörper: Ketone, Ketonsäuren und Fettsäuren aufspalten (S. 28, 29).

Heptachlorresorcin, [*Heptachlor*-1,3-*cyclohexandion*] $CHCl\langle{}^{CCl_2-CO}_{CCl_2-CO}\rangle CCl_2$, Schmp. 50°, Sdep. 170° (25 mm), aus Resorcin (S. 148) und Chlor in Chloroform (B. 24, 912). Aufspaltung s. S. 29.

Chinontetrabromid, [2,3,5,6-*Tetrabromcyclohexandion*] $CO\langle{}^{CHBr.CHBr}_{CHBr.CHBr}\rangle CO$ (S. 157). **Hexachlortriketo-R-hexylen**, [*Hexachlor*-1,3,5-*cyclohexantrion*] $CCl_2\langle{}^{CO-CCl_2}_{CO-CCl_2}\rangle CO$, Schmp. 48°, Sdep. 268° (760 mm), 150° (19 mm), aus Phloroglucin mit Chlor in Chloroform (B. 22, 1473). Aufspaltung s. S. 29.

Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat $CBr_2\langle{}^{CO-CBr_2}_{CO-CBr}\rangle C.OH + H_2O$, Schmp. 119° unter Zersetzung. Es entsteht aus Phloroglucin mit Brom in Wasser, bildet bernsteingelbe Krystalle und ist eine starke Säure.

Hexabromtriketo-R-hexylen $C_6Br_6O_3$, Schmp. 147° (B. 23, 1729).

Tri- und Tetrachlortetraketohexamethylen $CCl_2\langle{}^{CO-CO}_{CO-CO}\rangle CCl_2$ schmelzen bei 158° unter Zersetzung und gegen 60°. Sie entstehen aus Chloranilsäure und Chlor. Die entsprechenden Bromverbindungen werden aus Bromanilsäure erhalten (B. 25, 845).

b. Ringketone von Tetrahydrobenzolen entstehen synthetisch, indem man den Acetessigester mit Aldehydjodiden, wie Methylenjodid, oder besser mit Aldehyden in Gegenwart kleiner Mengen von Basen, wie Diaethylamin oder Piperidin zu 1,5-Diketodicarbonsäureestern, wie Methylen-, Aethyliden-, Isobutylidenacetessigester condensirt. Behandelt man diese Ester mit etwas Salzsäure in Aether, so gehen sie zunächst unter Ringschliessung in Dicarbonsäureester von Δ_2-Keto-R-hexenen (S. 298) und dann durch Behandlung mit Alkalien oder verdünnten Säuren durch Verseifung, sowie Abspaltung von CO_2 in diese Ketone selbst über (A. 281, 25):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH.CO.CH_3 \\ CH_2 \\ CO_2C_2H_5.CH.CO.CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH.CCH_3 \\ CH_2\ CH \\ CO_2C_2H_5.CH.CO \end{matrix} \xrightarrow{+2H_2O} \begin{matrix} CH_2.C.CH_3 \\ CH_2\ CH \\ CH_2.CO \end{matrix} \text{ 3-Methyl-}\Delta_2\text{-keto-R-hexen.}$$

3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen, Sdep. 200—201°, bildet eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sein Bromadditionsproduct zerfällt von selbst in BrH und m-Kresol. Oxim, Schmp. 63°, Sdep. 130° (18 mm).

3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen, Sdep. 211°. Sein Dibromid geht leicht in s-*Xylenol* (S. 131) über (A. 281, 121).

3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen $CH_2\langle{}^{C(CH_3)=\!=\!=CH}_{CH[CH(CH_3)_2]-CH_2}\rangle CO$, Schmp. 244°. Sein Dibromid geht leicht in sym. Carvacrol (S. 132) über (B. 26, 1089; 27, 2347).

Als Tetraketotetrahydrobenzolderivat fassen diejenigen Chemiker, die in den Chinonen Ketone sehen, die Rhodizonsäure (S. 159) auf.

Halogensubstituirte Ringketone von Tetrahydroben-

zolen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phenole, Aniline, Oxybenzoësäuren u. a. m. Sie lassen sich leicht aufspalten, s. S. 28 und 29.

Heptachlorketotetrahydrobenzole $CCl_2<\substack{CCl=CCl\\CHCl.CCl_2}>CO$ u. $CCl\lessgtr\substack{CCl-CCl_2\\CHCl-CCl_2}>CO$, α-Verbindung Schmp. 98⁰, β-Verbindung Schmp. 80⁰, entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin (B. **27**, 547).

Octochlorketotetrahydrobenzol $CCl_2<\substack{CCl=CCl\\CCl_2-CCl_2}>CO$ oder $CCl\lessgtr\substack{CCl-CCl_2\\CCl_2-CCl_2}>CO$. Schmp. 103⁰, entsteht aus Pentachlorphenol und Chlor in Eisessig und aus Perchlor-m-oxybenzoësäure. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über (B. **27**, 550).

Hexachlor-o-diketo-R-hexen $CCl_2<\substack{CCl_2-CO\\CCl=CCl}>CO + 2H_2O$, Schmp. 93⁰ unter Zersetzung. Es entsteht aus Brenzcatechin und aus o-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig. Mit $SnCl_2$ wird es zu Tetrachlor-o-benzochinon (S. 155) reducirt. Aufspaltung, Umwandlung in ein Cyclopentenderivat s. S. 28. Aus o-Diamidomethylbenzolen wurden homologe o-Diketochloride erhalten (B. **27**, 560).

Pentachlor-m-diketo-R-hexen $CCl\lessgtr\substack{CO-CCl_2\\CH-CCl_2}>CO$, Schmp. 92⁰, Sdep. 160⁰ (25 mm), entsteht aus Resorcin mit Chlor in Chloroform (B. **23**, 3777). Aufspaltung s. S. 29.

Hexachlor-m-diketo-R-hexen $CCl_2<\substack{CO-CCl_2\\CCl=CCl}>CO$, Schmp. 115⁰, Sdep. 159⁰ (14 mm), entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësäure in Eisessig mit Chlor (B. **25**, 2688).

Hexachlor-p-diketo-R-hexen $CO<\substack{CCl_2-CCl_2\\CCl=CCl}>CO$, Schmp. 89⁰, Sdep. 184⁰ (45 mm), entsteht aus p-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig (A. **267**, 16). Aufspaltung s. S. 29.

c. Ringketone der Dihydrobenzole. Von jedem der beiden der Theorie nach denkbaren Dihydrobenzole leitet sich ein Monoketon ab. Beide Körper sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem **Tetrachlorketodihydrobenzol** $CCl\lessgtr\substack{CH-CCl_2\\CH=CCl}>CO$ oder $CCl_2<\substack{CH=CCl\\CH=CCl}>CO$, Schmp. 122⁰, und in dem **Hexachlorketodihydrobenzol** $CCl\lessgtr\substack{CCl=CCl\\CCl-CCl_2}>CO$, Schmp. 106⁰, Chlorabkömmlinge eines oder beider Ketodihydrobenzole aufgefunden. Die erstere Verbindung entsteht aus o-Trichlorphenol und Chlor, die zweite am bequemsten aus dem bei 98⁰ schmelzenden Heptachlorketotetrahydrobenzol (S. 294) beim Erhitzen (B. **27**, 546), auch aus Phenol, Anisol und Pentachloranilin beim Behandeln mit Chlor (B. **28**, R. 63).

Ein Ketodihydro-p-cymol ist wahrscheinlich das im Anschluss an die Terpene abgehandelte Carvon.

Ebenso leitet sich von jedem der beiden denkbaren Dihydrobenzole ein Diketon ab:

$CH\lessgtr\substack{CH-CH_2\\CH=CH}>CH_2$ o-Dihydrobenzol $\qquad$ $CH_2<\substack{CH=CH\\CH=CH}>CH_2$ p-Dihydrobenzol

$CH\lessgtr\substack{CH-CO\\CH=CH}>CO$ o-Benzochinon, o-Diketodihydrobenzol $\qquad$ $CO<\substack{CH=CH\\CH=CH}>CO$ p-Benzochinon, p-Diketodihydrobenzol.

Bevorzugt man für die Benzochinone, die früher im Anschluss an die Phenole (S. 155—164) abgehandelt wurden, die Diketonformeln, so liegt im p-Benzochinon das p-Diketodihydrobenzol vor, und seine zahlreichen Abkömmlinge leiten sich alsdann ebenfalls vom p-Diketodihydrobenzol ab. Das o-Benzochinon würde o-Diketodihydrobenzol sein. Es ist nur in Form seiner Tetrahalogensubstitutionsproducte bekannt, die bei den Benzochinonen vor den Parachinonen besprochen sind.

5. Hydroaromatische Carbonsäuren.

An die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, Ringalkohole, Ringamine und Ringketone schliessen sich zahlreiche hydroaromatische Carbonsäuren, daran diesen Carbonsäuren entsprechende hydroaromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone, die jedoch bis jetzt nur ganz vereinzelt erhalten worden sind. Ausser den einfachen Carbonsäuren sind Oxy- und Ketocarbonsäuren bekannt geworden. Zu den ersteren gehören die Shikimisäure (S. 298) und die Chinasäure (S. 297), zu den letzteren der Succinylobernsteinsäureester (S. 301), ein für die Synthese der einfachsten hydroaromatischen Verbindungen (S. 287) sehr wichtiges Ausgangsmaterial.

1. Hydroaromatische Monocarbonsäuren.

A1. **Hexahydrobenzoësäuren, Hexamethylencarbonsäuren,** *Naphtensäuren* sind durch Reduction der kochenden amyl- oder caprylalkoholischen Lösungen der Benzoësäure und ihrer Homologen mit metallischem Natrium oder durch Reduction der Natriumsalzlösung der Benzoësäure mit Natrium im CO_2-Strom (B. **24**, 1865) erhalten worden (B. **25**, 3355). Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen sind sie mit den im Erdöl von Baku vorkommenden sog. *„natürlichen Naphtensäuren"* isomer und nicht identisch (B. **27**, R. 195, 197). Aehnlich wie Fettsäuren aus Malonsäuren, so hat man Hexamethylenmonocarbonsäuren aus Hexamethylen-1,1-dicarbonsäuren (S. 298) durch Erhitzen bereitet. Die letzteren Verbindungen werden synthetisch dargestellt.

Die Hexamethylencarbonsäuren sind schwache Säuren, sie werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, *Naphtenen*, mit gleichviel C-Atomen im Molekül reducirt. Man bezeichnet sie daher auch als *Naphtensäuren.*

Hexahydrobenzoësäure, *Naphtensäure* $C_6H_{11}.CO_2H$, Schmp. 28°, Sdep. 232°, entsteht durch Reduction von Benzoësäure (s. d.), Δ_2-Tetrahydrobenzoësäure (A. **271**, 261), p-Dimethylamidobenzoësäure (B. **27**, 2829) und Cyclohexanol-1-carbonsäure (B. **27**, 1231); ferner durch Erhitzen von Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure. Calciumsalz $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Methylester Sdep. 182°. Aethylester Sdep. 194°. Amid Schmp. 185°.

Hexahydro-o-toluylsäure Schmp. 51°, Sdep. 241°.
Hexahydro-m-toluylsäure flüssig, „ 245°.
(α-) **Hexahydro-p-toluylsäure** Schmp. 110°, „ 246°.
(β-) **Hexahydro-p-toluylsäure** flüssig.

Diese vier Säuren wurden durch Reduction der drei Toluylsäuren erhalten (J. pr. Ch. [2] **49**, 65; B. **27**, R. 195). Die letzte Säure entstand auch aus der Δ_3-Dibromtetrahydrotoluylsäure, dem Additionsproduct von 2BrH an p-Methylendihydrobenzoësäure (s. d.), durch Reduction (A. **280**, 156), die Hexahydro-o-toluylsäure auch aus 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure (S. 298) und aus 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 298).

α-Monobromhexahydrobenzoësäure, Schmp. 63°, und **α-Monobromhexahydro-p-toluylsäure,** Schmp. 71°, entstehen aus den Chloriden der entsprechenden Hexahydrosäuren mit Brom.

Hexahydroanthranilsäure, o-*Amidohexahydrobenzoësre* $NH_2[2]C_6H_{10}.CO_2H$ schmilzt bei 274° unter Zersetzung. Sie entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure durch Reduction von Anthranilsäure (B. **27**, 2470). **Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure** (B. **27**, 2831).

Abkömmlinge der o-Amidohexahydrophenylessigsäure und -propionsäure wurden durch Oxydation von Dekahydrochinolinverbindungen mit MnO_4K erhalten.

Octohydrocarbostyril $C_6H_{10}\begin{cases}CH_2.CH_2\\NH.CO\end{cases}$, Schmp. 151°, giftig (B. **27**, 1472).

A2. **Tetrahydrobenzoësäuren** kann man aus den α-Monobromhexahydrosäuren (s. o.) durch Abspaltung von BrH mittelst Alkalien oder Chinolin bereiten (A. **271**, 207; **280**, 163) und durch Reduction der Benzoësäuren und Dihydrobenzoësäuren (B. **26**, 457).

Δ_1-**Tetrahydrobenzoësäure** $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C.CO_2H$ entsteht aus α-Bromhexahydrobenzoësäure und aus $\Delta_{4,6}$-Dihydrobenzoësäure.

Δ_2-**Tetrahydrobenzoësäure**, *Benzoleïnsre* $CH_2<\begin{matrix}CH=CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H$, flüssig, Sdep. 234° (A. **271**, 234; B. **27**, 2471), entsteht aus Benzoësäure.

Δ_1-**Tetrahydro-p-toluylsäure**, Schmp. 132°.

Isogeraniumsäure $CH<\begin{matrix}CH-CH(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{matrix}>CH.CO_2H$, Schmp. 103°, Sdep. 138° (11 mm), entsteht aus Geraniumsäure (I, 285) mit conc. Schwefelsäure.

A3. **Dihydrobenzoësäuren.** $\Delta_{4,6}$-**Dihydrobenzoësäure** $CH<\begin{matrix}CH.CH\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C.CO_2H$ Schmp. 94°, entsteht durch Oxydation mit Silberoxyd aus Dihydrobenzaldehyd, Sdep. 121—122°, dem Zersetzungsproduct von Anhydroecgonindibromid mit Natriumcarbonat (B. **26**, 454). Eine davon verschiedene **Dihydrobenzoësäure**, Schmp. 73°, entsteht aus Δ_2-Tetrahydrobenzoësäuredibromid (B. **24**, 2622).

B. Hexahydrooxybenzoësäuren. **α-Oxyhexamethylencarbonsäure**, *α-Oxyhexahydrobenzoësre*, *Cyclohexanol-1-carbonsre* $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$ Schmp. 106°, entsteht aus Cyclohexanon (S. 293) mit Blausäure und Salzsäure in Aether; s. auch Hexahydrobenzoësäure.

Hexahydrosalicylsäure, *(β-) Hexahydro-o-oxybenzoësäure* $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH(OH)\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CHCO_2H$, Schmp. 111°, entsteht aus Hexahydroanthranilsäure mit salpetriger Säure und durch Reduction von β-Ketohexamethylencarbonsäureester (B. **27**, 2472, 2476).

Hexahydro-m-oxybenzoësäure (A. **271**, 249).

Hexahydro-dioxybenzoësäure, aus Δ_1-Dibromhexahydrobenzoësäure (A. **271**, 280).

Dihydroshikimisäure, *Hexahydrotrioxybenzoësre* $(HO)_3C_6H_8.CO_2H$, Schmp. 175°, entsteht durch Reduction der Shikimisäure (s. d.) mit Natriumamalgam, Ihr entspricht die **Dibromshikimisäure** $(HO)_3C_6H_6Br_2.CO_2H$, die beim Eindampfen mit Wasser in ein bei 235° schmelzendes Bromlacton $C_7H_9BrO_5$ übergeht.

Chinasäure, *Hexahydro-tetraoxybenzoësäure* $(HO)_4.C_6H_7.CO_2H$, Schmp. 162°, optisch activ, findet sich in den ächten Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge im Wiesenheu. Man gewinnt sie aus den Chinarinden als Nebenproduct des Chinins und setzt sie in der Lösung ihres durch Umkrystallisiren gereinigten Kalksalzes durch Oxalsäure in Freiheit.

Sie zersetzt sich bei der Destillation in Phenol, Hydrochinon, Benzoësäure und Salicylaldehyd. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht geht sie in Hydrochinon, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Chinon (S. 156) über. Durch Schmelzen mit Kali oder Natron giebt sie Protocatechusäure (S. 220). Bei der Gährung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt.

Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$. Tetracetylaethylester $C_6H_7(O.COCH_3)_4.CO_2C_2H_5$, Schmp. 135° (B. **22**, 1462).

Inactive Chinasäure entsteht aus ihrem Lacton, dem Chinid, durch Kochen mit Kalkmilch. Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$.

Chinid $C_7H_{10}O_5$, Schmp. 198°, optisch inactiv, wird durch Erhitzen der gewöhnlichen optisch activen Chinasäure auf 220—240° erhalten (B. **24**, 1296).

Dioxydihydroshikimisäure, *Hexahydro-pentaoxybenzoësäure* $(HO)_5 C_6H_6.CO_2H$ schmilzt bei 156° unter Abspaltung von Wasser. Sie ist optisch inactiv und entsteht aus dem bei 235° schmelzenden Bromlacton (S. 297), dem Zersetzungsproduct der Dibromshikimisäure (S. 297), mit Barytwasser (B. **24**, 1294).

Shikimisäure, *Trioxytetrahydrobenzoësre* $(HO)_3C_6H_6.CO_2H$, Schmp. 184°, findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (s. Shikimol S. 265). Ihre Umwandlungsproducte, die Dihydro- und Dioxydihydroshikimisäure, sind weiter oben bereits beschrieben.

C. Ketohydromonocarbonsäuren. (o-) **β-Ketohexamethylencarbonsäureester** $CH_2<^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}>CHCO_2R$ entsteht beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und etwas Alkohol (B. **27**, 103). (m-) **γ-Ketohexamethylencarbonsäure** $CH_2<^{CO\,.\,CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.CO_2H$ entsteht aus Tetrahydrooxyterephtalsäure beim Erhitzen auf 115° oder beim Kochen mit Wasser.

2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsreester $CH_2<^{CH_2-CH(CH_3)}_{CH_2-CH_2}>C<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$ entsteht aus Methylpentamethylendibromid und Natriumacetessigester. Er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in 2-Methylhexamethylencarbonsäure oder Hexahydro-o-toluylsäure (S. 296) und **Methylhexamethylenmethylketon**, 2-*Methylhexahydroacetophenon*, Sdep. 197—200° (B. **21**, 737).

3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-6-carbonsäureester $CH_3.C<^{CH-CO}_{CH_2-CH_2}>CHCO_2C_2H_5$, Sdep. 151° (22 mm) und **3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-4-carbonsäureester** $CO<^{CH=C-CH_3}_{CH_2-CH_2>CHCO_2C_2H_5}$, Sdep. 150° (22 mm), entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester (B. **26**, 876). Sie lassen sich durch Natronlauge, in welcher der erstere Ester löslich ist, trennen und geben beide beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen (S. 294).

Aus Aethylidendiacetessigester entstehen die entsprechenden Verbindungen (A. **281**, 110).

2. Hydroaromatische Dicarbonsäuren.

A1. Hexahydrodicarbonsäuren. Je nach der Stellung der Carboxylgruppen zueinander zeigen diese Säuren das Verhalten von Dialkylmalonsäuren, s-Dialkylbernsteinsäuren, s-α-Dialkylglutarsäuren und s-α-Dialkyladipinsäuren.

Hexamethylenmalonsäuren. **Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester** und **2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäureester** wurden durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pentamethylenbromid und Methylpentamethylenbromid erhalten. Die freien Ester spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Hexahydrobenzoësäure und Hexahydro-o-toluylsäure über. **2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure** $CH_2<^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.CH_2}>C(CO_2H)_2$, Schmp. 147° (B. **21**, 735; **26**, 2246).

A2. Hexahydrophtalsäuren. Nach der Theorie von A. Baeyer (B. **23**, R. 577), die auf den räumlichen Vorstellungen von van t'Hoff über die Bindung der C-Atome beruht, sind zwei geometrisch isomere Hexahydrophtalsäuren möglich. Die geometrische Isomerie ist verursacht durch die verschiedene Stellung der Carboxyle in Bezug auf die Ebene des Hexamethylenringes, weshalb die Isomeren als cis- und trans-Formen bezeichnet werden (I, 42, 200; II, 6).

cis-Hexahydro-o-phtalsäure, 1,2-*Hexamethylendicarbonsäure* $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, Schmp. 192°, Anhydrid Schmp. 32°, Sdep. 145° (18 mm), und **trans-Hexahydro-o-phtalsäure**, Schmp. 215°, Anhydrid Schmp. 140°, entstehen nebeneinander bei der Reduction der Δ_1-Tetrahydro-o-phtalsäure. Die cis-Säure ist in Wasser leichter löslich als die trans-Säure. Das Anhydrid der trans-Säure wandelt sich beim andauernden Erhitzen auf 210° bis 220° in das Anhydrid der cis-Säure um (A. **258**, 214).

Hexahydroisophtalsäuren entstehen nebeneinander bei der Reduction der Isophtalsäure und beim Erhitzen von 1,1,3,3-Hexamethylentetracarbonsäure auf 200—220°. Das Calciumsalz der cis-Säure ist schwerer löslich. cis-Säure, Schmp. 162°, geht mit Salzsäure auf 180° erhitzt theilweise in die trans-Säure, Schmp. 188°, über. Beide Säuren geben mit Acetylchlorid das Säureanhydrid, Schmp. 119° (B. **26**, R. 721).

Hexahydroterephtalsäuren entstehen durch Reduction von Hydrobromiden der Tetrahydroterephtalsäuren in Eisessig mit Zinkstaub, sowie durch Erhitzen der Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäure auf 200—220°. In letzterem Fall entsteht die gegen 200° schmelzende trans-Säure vorwiegend, in welche sich die bei 161° schmelzende cis-Säure auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° verwandelt. In der Löslichkeit erinnern diese drei Paare von Hexahydrophtalsäuren an Fumar- und Maleïnsäure, auch sind sie auf ähnliche Weise ineinander überführbar. Man hat sie daher auch als *maleïnoïde* und *fumaroïde* Modificationen voneinander unterschieden.

α-Bromsubstitutionsproducte dieser Säuren hat man aus den Chloriden durch Behandlung mit Brom erhalten. Auch durch Addition von Bromwasserstoff und Brom an die entsprechenden Tetra- und Dihydrodicarbonsäuren entstehen bromsubstituirte Hexahydrocarbonsäuren.

B. Tetrahydrodicarbonsäuren. Tetrahydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung vier structurisomere theoretisch denkbar. Die beiden Modificationen, bei denen keine der beiden CO_2H Gruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehen, lassen noch je eine stereoisomere Modification voraussehen.

Δ_1-Tetrahydro-o-phtalsäure $\begin{matrix} CH_2—CH_2—C.CO_2H \\ CH_2—CH_2—C.CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 120°, Anhydrid Schmp. 74°, entsteht durch Destillation der Hydropyromellithsäure (S. 303). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Adipinsäure oxydirt (A. **166**, 346; **258**, 203).

Δ_2-**Tetrahydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l} CH_2-CH=C.CO_2H \\ CH_2-CH_2-CH.CO_2H \end{array}$, Schmp. 215°, Anhydrid Schmp. 78°, entsteht aus der Δ_1-Säure durch Kochen mit Kalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung, und durch Reduction von Phtalsäure oder $\Delta_{2,6}$-Dihydrophtalsäure neben

trans-Δ_4-**Tetrahydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l} CH-CH_2-CH.CO_2H \\ CH-CH_2-CH.CO_2H \end{array}$, Schmp. 216°, Anhydrid Schmp. 140°. Sie lässt sich mittelst Acetylchlorid von der Δ_2-Säure trennen, da sie durch dieses Reagens in der Kälte allein in das ihr entsprechende Anhydrid verwandelt wird (A. **258**, 211).

cis-Δ_4-**Tetrahydro-o-phtalsäure**, Schmp. 174°. Sie entsteht aus ihrem bei 58° schmelzenden Anhydrid, in welches das Anhydrid der trans-Δ_4-Säure beim Erhitzen übergeht (A. **269**, 202).

Tetrahydro-terephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung zwei structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann (s. o.).

Δ_2-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH<\begin{array}{l} CH=CH \\ CH_2-CH_2 \end{array}>CH.CO_2H$ entsteht in zwei isomeren Formen durch Reduction von $\Delta_{1,3}$- und $\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. trans-Säure schmilzt gegen 300°. cis-Säure Schmp. 150°. Die letztere ist in Wasser viel leichter löslich als die erstere. Durch Kaliumpermanganat werden sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge gehen beide Säuren, wie die $\beta\gamma$-Hydromuconsäure in $\alpha\beta$-Hydromuconsäure (I, 458), über in:

Δ_1-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH<\begin{array}{l} CH_2-CH \\ CH_2-CH_2 \end{array}>C.CO_2H$, die über 300° schmilzt und sublimirt (A. **258**, 7).

C. Dihydrodicarbonsäuren. Dihydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen sechs structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

$\Delta_{1,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l} CH.CH_2.C.CO_2H \\ CH.CH_2.C.CO_2H \end{array}$, Schmp. 153°, Anhydrid Schmp. 134°, entsteht beim andauernden Kochen von $\Delta_{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit Essigsäureanhydrid (A. **269**, 204).

$\Delta_{2,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l} CH.CH_2.CH.CO_2H \\ CH.CH:C.CO_2H \end{array}$, Schmp. 179°. Anhydrid Schmp. 103°, entsteht aus der Säure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Die Säure bildet sich aus $\Delta_{2,6}$-Dihydro-o-phtalsäuredihydrobromid beim Kochen mit methylalkoholischem Kali. Siehe $\Delta_{1,4}$- und $\Delta_{2,6}$-Säure.

$\Delta_{2,6}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{array}{l} CH_2.CH:C.CO_2H \\ CH_2.CH:C.CO_2H \end{array}$, Schmp. 215°, Anhydrid Schmp. 83°. Die Säure entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung und beim Kochen der $\Delta_{2,4}$- und $\Delta_{3,5}$-Säure mit Natronlauge. Sie lässt sich durch Strychnin in d- und l-Säure spalten (B. **27**, 3185).

trans-$\Delta_{3,5}$-**Dihydrophtalsäure** $\begin{array}{l} CH:CH.CH.CO_2H \\ CH:CH.CH.CO_2H \end{array}$, Schmp. 210°, entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

cis-$\Delta_{3,5}$-**Dihydrophtalsäure**, Schmp. 174°. Anhydrid, Schmp. 99°, entsteht aus der trans-$\Delta_{3,5}$-Säure mit Essigsäureanhydrid.

Dihydroterephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen vier structurisomere denkbar, von denen eine, die $\Delta_{2,5}$-Säure,

in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Sämmtliche Modificationen sind bekannt.

$\Delta_{1,3}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H.C\Big<^{CH.CH}_{CH_2.CH_2}\Big>C.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von α,α_1-Dibromhexahydroterephtalsäure und Δ_2-Tetrahydroterephtalsäuredibromid mit alkoholischem Kali (A. **258**, 23). Dimethylester Schmp. 85°.

$\Delta_{1,4}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H.C\Big<^{CH.CH_2}_{CH_2.CH}\Big>C.CO_2H$ entsteht aus Terephtalsäure und Natriumamalgam beim Kochen der isomeren Dihydroterephtalsäuren mit Natronlauge (A. **251**, 272) und durch Reduction der p-Dichlor-$\Delta_{1,4}$-dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam (B. **22**, 2112). Dimethylester Schmp. 130°.

p-**Dichlor-$\Delta_{1,4}$-dihydroterephtalsäure** $C_8H_6Cl_2O_4$ schmilzt bei 272—275° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Succinylobernsteinsäureester mit PCl_5 (B. **22**, 2106).

$\Delta_{1,5}$-**Dihydroterephtalsäure** entsteht beim Kochen von trans-$\Delta_{2,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Natronlauge. Dimethylester verharzt an der Luft (A. **258**, 18).

$\Delta_{2,5}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H.CH\Big<^{CH:CH}_{CH:CH}\Big>CH.CO_2H$, cis-Säure und trans-Säure entstehen durch Reduction von Terephtalsäure. Siehe auch $\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. trans-Diphenylester Schmp. 146°. cis-Dimethylester Schmp. 77° (A. **258**, 17).

D. und **E. Oxy- und Ketohydrobenzoldicarbonsäuren.** α-**Oxy-hexahydro-isophtalsäure** $CH_2\Big<^{CH_2-CH_2}_{CO_2H-CH-CH_2}\Big>C\Big<^{CO_2H}_{OH}$, aus m-Keto-hexahydrobenzoësäure mit Blausäure und Salzsäure (B. **22**, 2186).

m-**Dioxyhexahydroisophtalsäure** $CH_2\Big<^{CH_2-C(OH)-CO_2H}_{CH_2-C(OH)-CO_2H}\Big>CH_2$ Schmp. 217° unter Zersetzung. Anhydrid Schmp. 175°. Die Säure entsteht aus ihrem Nitril, dem Product der Addition von Blausäure an Dihydroresorcin (S. 293) (A. **278**, 49).

α,α_1-**Dioxyhexahydroterephtalsäure** $^{CO_2H}_{OH}\Big>C\Big<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\Big>C\Big<^{CO_2H}_{OH}$ wurde durch Kochen ihres bei 180° unter Zersetzung schmelzenden Cyanides, des Additionsproductes von Blausäure an p-Diketohexamethylen (S. 293), mit Salzsäure erhalten (B. **22**, 2176).

Δ_1-**Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure** oder 2-*Ketohexamethylen-1,4-dicarbonsäure* $CO_2H.CH\Big<^{CH_2-C(OH)}_{CH_2-CH_2}\Big>C.CO_2H$ oder $CO_2H.CH\Big<^{CO-CH_2}_{CH_2-CH_2}\Big>CH.CO_2H$ entsteht durch Reduction von Oxyterephtalsäure (S. 237). Sie geht beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Abspaltung von CO_2 in m-Ketohexahydrobenzoësäure (S. 298) über, deren Oxim auch aus Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht (B. **22**, 2178).

Tetrahydrodioxyterephtalsäure s. S. 237.

Succinylobernsteinsäure $CO_2H.CH\Big<^{CO-CH_2}_{CH_2-CO}\Big>CH.CO_2H$ wird aus ihrem Diaethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge Normalnatronlauge und aus 2,5-Dioxyterephtalsäure (S. 237) mit Natriumamalgam erhalten. Die trockene Säure geht bei 200° unter Abspaltung von $2CO_2$ in p-Diketohexamethylen (S. 293) über (B. **22**, 2168).

Succinylobernsteinsäurediaethylester, Schmp. 126°, entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Natrium oder Natriumaethylat auf

Bernsteinsäureester (A. **211**, 306), oder auf Bromacetessigester (A. **245**, 74; B. **22**, 1282), sowie durch Cyansilber auf Jodacetessigester (A. **253**, 182) und durch Reduction von 2,5-Dioxyterephtalsäureester mit Zink und Salzsäure (B. **19**, 432).

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich ähnlich wie Phloroglucin. Er zeigt also manche Reactionen eines Ketons, entsprechend der Formel I des 2,5-Diketohexamethylencarbonsäureesters, während er sich andrerseits wie ein Phenol verhält, entsprechend der Formel II des 2,5-Dioxydihydroterephtalsäureesters (B. **24**, 2692):

I. $CO_2C_2H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH_2}{CH_2-CO}>CH.CO_2C_2H_5$ II. $CO_2C_2H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)-CH_2}{CH_2-C(OH)}>C.CO_2C_2H_5$.

Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt in hellgrünen, triklinen Prismen oder in farblosen Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löst er sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Lösung, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat vermag er sich nicht zu verbinden. Mit Hydroxylamin geht der Succinylobernsteinsäureester in saurer und alkalischer Lösung unter Abspaltung von CO_2 in **Chinondioximcarbonsäureester** $C_6H_3(NOH)_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 174°, über (B. **22**, 1283). Mit Phenylhydrazin giebt er eine Phenylhydrazinverbindung der Dihydroterephtalsäure (B. **24**, 2687; **26**, R. 590), mit Hydrazin: Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon (s. d.) (B. **27**, 472). Siehe auch Dichlordihydroterephtalsäure.

Succinylobernsteinsäuredimethylester, Schmp. 152°.

Aus Natriumsuccinylobernsteinsäurediaethylester wurden mit Jodalkylen folgende Körper dargestellt (B. **26**, 232): Schmp.

Diaethylsuccinylobernsteinsäureester: cis-Verb. flüssig; trans-Verb. 65°.
Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureester: „ „ „ 86°.
Diisopropylsuccinylobernsteinsäureester: „ „ „ 116°.

Methyl-n- und **Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureester**, Sdep. 195° bis 200° (25 mm); s. Dihydro-p-cymol S. 291.

p-Dichlorchinondicarbonsäureester $C_6Cl_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 195°, gelbgrüne Krystalle (B. **21**, 1761). Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig über in:

p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester $C_6Cl_2H_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, der in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, in farblosen Nadeln und gelbgrünen Tafeln (B. **20**, 2796; **21**, 1759; **23**, 260). Vgl. die beiden Formen des 2,5-Dioxyterephtalsäureesters S. 237.

p-Dioxychinon-dicarbonsäureester $C_6(OH)_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 151°, entsteht aus Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester durch Schütteln mit Natronlauge und aus Dioxyterephtalsäureester mittelst salpetriger Säure (B. **19**, 2385). Er krystallisirt in blassgelben Blättchen und intensiv grüngelben Prismen (B. **20**, 1307). Siehe oben p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester und S. 237. Er reagirt sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Mit Hydroxylamin bildet er kein Dioxim, sondern ein Oxyammoniumsalz; ebenso mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz (B. **22**, 1290). Mit Phenylcyanat vermag er nicht zu reagiren (B. **23**, 265). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Ester in CO_2 und Dioxychinon (S. 159). Durch Aufnahme von 2 H-Atomen (durch Reduction mit schwefliger Säure) entsteht aus dem Ester der sog.

Tetraoxyterephtalsäureester $C_6(OH)_4(CO_2R)_2$ oder **Dioxychinon-dihydrodicarbonsäureester** $C_6H_2(O_2)(OH)_2(CO_2R)_2$. Er krystallisirt in goldgelben

Blättchen und schmilzt bei 178⁰ (B. **20**, 2798). In alkalischer Lösung oxydirt er sich leicht an der Luft, durch Abgabe von 2 H, zu dem Dioxychinondicarbonsäureester und giebt daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Producte (B. **22**, 1291). Mit 4 Mol Phenylcyanat bildet er eine Tetracarbanilidoverbindung (B. **23**, 267).

3. Hydrobenzoltricarbonsäuren. Hierher gehört vielleicht der **Dioxyphenylessigdicarbonsäuretriaethylester** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH(CO_2C_2H_5)}{CO-C(CO_2C_2H_5)}>C.CH_2CO_2C_2H_5$ oder $CO_2C_2H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH_2-\!-\!-}{CO-C(CO_2C_2H_5)}>C.CH_2.CO_2C_2H_5$ (S. 27, 223) und der ähnlich entstehende

Phloroglucintricarbonsäureester $CO_2C_2H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH(CO_2C_2H_5)}{CO-CH(CO_2C_2H_5)}>CO$, Schmp. 104⁰, der durch Condensation von Natriummalonsäureester beim Erhitzen auf 120—145⁰ oder durch Einwirkung von Zinkaethyl gebildet wird. Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Triacetylderivat, mit Hydroxylamin ein Trioxim (B. **21**, 1766), mit Phenylisocyanat entsteht ein Tricarbanilidoderivat (B. **23**, 270). Mit Aetzalkali geschmolzen bildet er Phloroglucin (S. 153).

4. Hydrobenzoltetracarbonsäuren. Säuren, bei denen zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, wurden synthetisch erhalten: aus der Dinatriumverbindung der Methylendimalonsäureester (I, 512) mit Trimethylenbromid, sowie aus Dinatriumtrimethylendimalonsäureester mit Methylenjodid: Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester, aus n-Butantetracarbonsäureester mit Aethylenbromid: Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (Perkin jun.):

$$CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-\overset{(CO_2C_2H_5)_2}{CNa}}{CH_2-\underset{(CO_2C_2H_5)_2}{CNa}} + J_2CH_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-\overset{(CO_2C_2H_5)_2}{C}}{CH_2-\underset{(CO_2C_2H_5)_2}{C}}>CH_2 + 2NaJ.$$

1,1,3,3-Hexamethylentetracarbonsäure zersetzt sich bei 220⁰ unter Abspaltung von $2CO_2$ in die Hexahydroisophtalsäure (B. **25**, R. 159, 274).

1,1,4,4-Hexamethylentetracarbonsäure, Schmp. 152—153⁰, giebt beim höheren Erhitzen die beiden Hexahydroterephtalsäuren, vorwiegend trans-Säure (S. 299).

Tetrahydro- und **Isotetrahydropyromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_4$ entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium. Erstere wird beim Verdunsten der ätherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit $2H_2O$, verliert das Krystallwasser gegen 120⁰, schmilzt gegen 200⁰ und zerfällt in Wasser, CO_2 und Δ_1-Tetrahydro-o-phtalsäureanhydrid (S. 299) (A. **258**, 205). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von CO_2 und SO_2 Trimellithsäure und Isophtalsäure.

Chinontetrahydrotetracarbonsäureester oder **p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2C_2H_5.\dot{C}H-CO-\dot{C}H.CO_2C_2H_5}{CO_2C_2H_5.CH-CO-CH.CO_2C_2H_5}$ schmilzt wasserfrei bei 142—144⁰. Er entsteht durch Reduction von Hydrochinontetracarbonsäureester (S. 240), dem Reductionsproduct von Chinontetracarbonsäureester (S. 240), mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung kirschroth

gefärbt und bildet mit Brom wieder Hydrochinontetracarbonsäureester (B. **22**, R. 289).

Tetrahydroprehnitsäure $C_6H_6(CO_2H)_4$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung der Prehnitsäure (S. 240). Sie bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophtalsäure bildet.

5. Hexahydrobenzolhexacarbonsäuren. **Hexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°, wie auch beim Aufbewahren geht sie in die isomere **Isohexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ über, die in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch Salzsäure aus ihren Salzlösungen gefällt wird.

Ringbildung hydroaromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen. Die folgenden hydroaromatischen Verbindungen sind synthetisch aus aliphatischen Verbindungen dargestellt worden:

1. Hexahydrobenzol (S. 289).
2. m-Dihydroisoxylol (S. 291).
3. Pimelinketon, Ketohexamethylen und Homologe (S. 293).
4. β-Ketohexamethylencarbonsäureester (S. 298).
5. 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 298).
6. 3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-6-carbonsäureester und 3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-4-carbonsäureester (S. 298) u. Homologe.
7. Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und Homologe (S. 298).
8. Succinylobernsteinsäureester (S. 301).
9. Dioxyphenylessigdicarbonsäure (S. 303).
10. Phloroglucintricarbonsäureester (S. 303).
11. Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester (S. 303).
12. Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (S. 303).

Terpene [1]).

Die *flüchtigen* oder *ätherischen Oele*, die durch Destillation von verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die man als Terpene bezeichnet. Dieselbe procentische Zusammensetzung hat das früher (I, 93, 564) beschriebene *Isopren* C_5H_8, das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ein Hemiterpen. Auch Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, sog. Sesquiterpene und höhere Polymere $(C_5H_8)x$, sog. Polyterpene, sind bekannt geworden.

[1]) Ausführlich sind die „Terpene" in dem von Fr. Heusler kürzlich verfassten Artikel in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie behandelt.

Die *„eigentlichen Terpene“* $C_{10}H_{16}$, die als wichtiger, manchmal hauptsächlicher Bestandtheil vieler für die Parfümerie technisch werthvoller ätherischer Oele eine besondere Bedeutung beanspruchen, enthalten einen, einige vielleicht zwei Kohlenstoffringe und stehen dem Cymol oder p-Isopropylmethylbenzol (S. 40) mehr oder weniger nahe. In neuerer Zeit hat man auch Terpene $C_{10}H_{16}$ kennen gelernt, die keine geschlossene Kohlenstoffkette enthalten und die als *olefinische Terpene* von den eigentlichen Terpenen unterschieden werden (B. **24**, 682).

Die scharfe Kennzeichnung und damit die Möglichkeit der Unterscheidung der einzelnen *eigentlichen Terpene* verdankt man in erster Linie den sorgfältigen Arbeiten von C. Wallach, durch welche Uebersicht Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Herkunft gebracht wurde.

Die Frage nach der Constitution der eigentlichen Terpene ist bis jetzt noch bei keinem Vertreter dieser Körpergruppe einwandsfrei gelöst, wohl aber lassen sie sich bereits in zwei Untergruppen gliedern.

Zu den Terpenen gehört das auch aus dem Bornylchlorid (S. 319) gewonnene Camphen, das wahrscheinlich noch das Kohlenstoffskelett des Camphers (S. 319) enthält. Mit ihm sind das Pinen und Fenchen nahe verwandt, drei cyclische Terpene, die nur zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen. Von diesen sind, vor allem durch ihre Fähigkeit vier einwerthige Atome zu addiren, die cyclischen Terpene der Limonen- und Dipentengruppe unterschieden, unter denen sich dem synthetisch dargestellten p-Dihydrocymol (S. 291) ähnliche Kohlenwasserstoffe finden. Diese cyclischen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ mögen als *hydroaromatische Terpene* den *Camphenen* $C_{10}H_{16}$ gegenübergestellt werden; einzelne Glieder beider Gruppen sind durch Uebergangsreactionen miteinander genetisch verknüpft. Sämmtliche eigentlichen Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die durch Addiren von Wasserstoff in *Hydroterpene* übergehen.

Von den Hydroterpenen leiten sich eine grosse Zahl Alkohole und Ketone ab, die man unter dem Namen der *Campher* zusammenzufassen pflegt, zu denen das Menthol, der Menthacampher und der gewöhnliche oder Japancampher, ein Keton des Dihydrocamphens, gehören. An die Terpene und ihre Additionsproducte schliessen sich daher die *Terpenalkohole* und *Terpenketone* mit ihren Umwandlungsproducten.

Eigenschaften. Die eigentlichen Terpene sind in reinem Zustand farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, nur Camphen ist fest. Sie sieden unzersetzt bei 155—180°, sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und riechen angenehm. Viele Terpene sind optisch activ, einige sind in zwei optisch

activen, gleich stark aber entgegengesetzt drehenden Modificationen bekannt; auch ein racemisches Terpen hat man in dem Dipenten kennen gelernt.

Verhalten. 1) Einige Terpene polymerisiren sich leicht. 2) Durch kochende verdünnte alkoholische Schwefelsäure hat man verschiedene Terpene in isomere Terpene umlagern können. 3) Manche Terpene oxydiren sich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft, wobei sie Neigung zum Verharzen zeigen. Wichtig ist die Entstehung von Benzolderivaten aus Terpenen durch Oxydation. Es entsteht aus dem Terpentinöl mit Jod: Cymol, mit Salpetersäure: p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Andrerseits sind aus dem Terpentinöl durch Oxydation aliphatische Carbonsäuren erhalten worden (S. 320).

4) Weiter oben wurde bereits auf die Bedeutung der Additionsreactionen für die Eintheilung der Terpene hingewiesen. Die vier Wasserstoffatome addirenden Terpene sind mit grosser Wahrscheinlichkeit als Dihydrocymole aufzufassen (S. 305). Ueber die Constitution des nur zwei Wasserstoffatome addirenden Camphens s. S. 319.

5) Durch Addition von Chlor und Brom, sowie von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig in der Kälte gehen die Terpene in Halogensubstitutionsproducte der Hydroterpene über. Umgekehrt können aus den Halogenwasserstoffadditionsproducten die Terpene durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Basen, wie Anilin zurückgewonnen werden. Diese Halogenverbindungen vermitteln den Uebergang der Terpene in Alkoholcampher.

6) Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl (Tilden) oder von Alkylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Terpene entstehen häufig gut gekennzeichnete Terpennitrosochloride, die mit primären und secundären Basen in Terpennitrolamine oder unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosoterpene übergehen.

7a) Mit N_2O_4 verbinden sich einige Terpene zu Nitrosaten $C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$, b) mit N_2O_3 zu Nitrositen $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$.

Nomenclatur. Baeyer schlug in Anlehnung an die „Genfer Nomenclatur (I, 48) vor, die cyclischen Terpene, die dasselbe Kohlenstoffskelett wie das p-Cymol enthalten, die Dihydro-p-cymole: *Terpadiëne* zu nennen; die Tetrahydrocymole wären dann als *Terpene*, das Hexahydrocymol als *Terpan* zu bezeichnen. Für Camphen wird der Name beibehalten, das Dihydrocamphen dagegen erhält den Namen *Camphan* und die Terpene kann man demnach in die Terpan- und in die Camphangruppe eintheilen. Um den Terpenen, die nach diesem Vorschlag als Terpadiëne zu bezeichnen wären, ihren Namen zu erhalten, will Wagner das Hexahydrocymol: *Menthan,* die Tetrahydrocymole: *Menthene* und die Dihydrocymole oder Terpene: *Menthadiëne* nennen (B. **27**, 1636 Anm.).

Wir behandeln daher die Terpene in drei Gruppen:

A. Olefinische Terpengruppe.

B. Terpan- oder Menthangruppe.

C. Camphangruppe.

An die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe schliessen sich die Alkohole und Ketone, die sog. *Campher.*

A. Olefinische Terpengruppe.

Von den hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen war im ersten

Band noch nicht die Rede, da die Constitution derselben nicht bekannt, also ihre Einreihung auch nicht möglich war. Dagegen wurden bei den Diolefinalkoholen: *Geraniol*, *Coriandrol* und *Linalool* (I, 136), bei den Olefinaldehyden: *Citronellal* und *Geranial* oder *Citral* (I, 205), bei den Olefinketonen: *Isopropylallyl-methylketon* und *Pseudoionon* (I, 218) und bei den Diolefincarbonsäuren: die *Geraniumsäure* erwähnt. Das damals Mitgetheilte ist im Nachfolgenden theils zu ergänzen, theils zu berichtigen gewesen.

1. **Olefinische Terpene.** **Myrcen** $C_{10}H_{16}$, Sdep. 67° (20 mm), spec. Gew. 0,8023 (15°), $n_D = 1,4673$, findet sich im Bayöl neben l-Phellandren und aromatischen Phenolen der Zimmtreihe. Es addirt 6 Atome Brom und geht durch Wasseraufnahme in Linalool über. **Anhydrogeraniol** $C_{10}H_{16}$, Sdep. 172—176°, spec. Gew. 0,8232 (20°), $n_D = 1,4835$ (20°), aus Geraniol durch Kaliumsulfat bei 170°. Es addirt 6 Atome Brom (B. **24**, 682). **Linaloolen** $C_{10}H_{18}$, Sdep. 165—168°, spec. Gew. 0,7882 (20°), $n_D = 1,455$, entsteht durch Reduction aus Linalool.

2. **Olefinische Terpenalkohole.** In den Berichtigungen I, 564 ist bereits angeführt, dass Rhodinol mit Geraniol identisch ist (B. **27**, R. 625). Die zur Zeit für das **Geraniol** bevorzugte Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2OH$ beruht auf seiner Umwandlung in das bei 171—172° schmelzende Methylheptenon, das in einer Reihe ätherischer Oele das Citral, Linalool und Geraniol begleitet und auf der Erkenntniss, dass das Geraniol ein primärer Alkohol ist. Dasselbe Methylheptenon entsteht aus Cineolsäureanhydrid (S. 313) bei der Destillation. Es ist früher (I, 218) als s-Isopropylallylmethylketon $(CH_3)_2CH.CH{=}CH.CH_2.CO.CH_3$ beschrieben worden, während die Spaltung des Ketons durch Oxydation in Aceton und Laevulinsäure für die Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ spricht.

l-Linalool $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.CH:CH_2$, Sdep. 197—199°, spec. Gew. 0,8702 (20°), $n_D = 1,4695$ (20°), findet sich im Linaloeöl, Lavendelöl, Bergamottöl, Limettöl, Origanumöl, es ist sehr verbreitet in der Natur. **d-Linalool**, *Coriandrol*, findet sich im Corianderöl. Verdünnte Schwefelsäure führt beide Alkohole quantitativ in inactives *Terpinhydrat*, Schmp. 117° (S. 312) über, das vielleicht eben dieser Bildungsweise halber als olefinischer Terpenalkohol aufzufassen ist (B. **28**, 2137). Bei der Oxydation liefert Linalool: Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.COCH_3$ (s. o.). Durch saure Agentien wird l-Linalool in *Geraniol* umgelagert.

3. **Olefinische Terpenaldehyde.** Da das **Citral**, *Geranial* der dem Geraniol (s. o.) entsprechende Aldehyd ist, so ist seine Constitutionsformel (I, 205) dementsprechend abzuändern in $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$. Bei seiner Condensation durch saure Condensationsmittel, wie Kaliumhydrosulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w., in gewöhnliches Cymol findet alsdann eine Verschiebung der doppelten Bindung statt (B. **28**, 2134). Dieselbe Aenderung trifft die Formel des Pseudoionons (I, 218) und der Geraniumsäure (I, 285), s. auch Isogeraniumsäure S. 297, die mit dem Citral genetisch verknüpft sind.

B. Terpan- oder Menthangruppe.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$. a) **Limonen- oder Dipentengruppe.** Die Terpene dieser Gruppe verbinden sich mit 4 Atomen Brom oder

mit 2 Mol. Halogenwasserstoff, aber nicht mit N_2O_3, sie sind sehr wahrscheinlich Dihydrocymole. Eines der Dihydro-p-cymole ist synthetisch (S. 291) dargestellt, aber noch nicht genau genug untersucht, um es mit dem nachfolgenden Terpen vergleichen zu können.

Um die Constitution der Dihydrocymole zu bezeichnen, versieht man die Kohlenstoffatome mit Zahlen:

```
 7  1   2  3   4  8   9
C—C<C—C>C—C<C
     C—C         C
     6  5        10
```

Das Dihydrocymol der Formel $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH_2}{CH_2—CH_2}>C{=}C(CH_3)_2$ würde z. B. als $\Delta_{1,4(8)}$-Terpadiën, das Dihydrocymol $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH_2}{CH_2—CH}>C.CH(CH_3)_2$ als $\Delta_{1,4}$-Terpadiën (B. **27**, 436) zu benennen sein.

Limonen $C_{10}H_{16}$ ist in drei Modificationen bekannt, als d-Limonen, l-Limonen und [d+l]-Limonen oder Dipenten.

d-Limonen, *Citren*, *Hesperiden*, *Carven*, gehört neben dem Pinen zu den am weitesten verbreiteten Terpenen. Es findet sich im *Pomeranzen*schalenöl von *Citrus aurantiae*, im *Orangen*schalenöl, im *Citronen*öl, *Bergamott*öl, *Kümmel*öl, *Dill*öl, *Sellerie*öl u. a. m. Sdep. 175⁰, $[\alpha]_D = +106{,}8^0$. **l-Limonen** findet sich im *Fichtennadelöl*, *Edeltannenöl* und im russischen *Pfeffermünzöl*. Sdep. 175⁰, $[\alpha]_D = -105^0$.

Beide Limonene sind angenehm citronenartig riechende Flüssigkeiten, vom spec. Gew. 0,846 (20⁰). Sie unterscheiden sich, ebenso wie ihre Abkömmlinge, fast nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen (A. **252**, 144). Mit trockenem Brom bilden die beiden activen Limonene bei 104⁰ schmelzende Tetrabromide, die gleich grosses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = 73^0$ ungefähr, besitzen. Mit trockenem Salzsäuregas bilden sie optisch active Limonenhydrochloride, mit feuchten Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus den optisch activen Limonenen die Additionsproducte des [d+l]-Limonens oder Dipentens. Erhitzt man die optisch activen Limonene auf höhere Temperatur, so gehen sie in Dipenten über.

Besondere Bedeutung beanspruchen die Nitrosochloride der Limonene (B. **28**, 1308). d-Limonen giebt zwei chemisch identische, aber mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften behaftete Nitrosochloride:

α,**d-Limonen-Nitrosochlorid**, Schmp. 103⁰, $[\alpha]_D = +313{,}4^0$.
β,**d-Limonen-Nitrosochlorid**, „ 105⁰, $[\alpha]_D = +204{,}3^0$.

Beide Nitrosochloride geben beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge: d-Carvoxim (S. 318). Durch Oxydation geht d-Limonen in Limonetrit (S. 314) über.

l-Limonen liefert ebenfalis zwei verschieden linksdrehende Nitrosochloride, die sich bei Salzsäureentziehung beide in l-Carvoxim umsetzen.

[d+l]-**Limonen, Dipenten**, *Cinen*, Sdep. 175⁰, $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH}{CH_2—CH_2}>C.C_3H_7$ oder $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH_2}{CH_2—CH}>C.C_3H_7$ (?) (B. **27**, 3495) oder $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH_2}{CH_2—CH_2}>CH.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$ (?) (B. **28**, 2145) (S. 313). Das Dipenten findet sich neben Cineol

(S. 313) im *Oleum cinae.* Es entsteht aus d-Limonen, l-Limonen, Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250—300° und findet sich daher in dem unter Anwendung höherer Temperaturen gewonnenen russischen und schwedischen Terpentinöl. Es entsteht durch Destillation von Kautschuk (*Kautschin*) und durch Polymerisation des zugleich gebildeten Isoprens C_5H_8 (I, 93) (A. **227**, 295). Es entsteht ferner durch Vermischen gleich grosser Mengen von d- und l-Limonen, sowie durch Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. Durch Wasserentziehung wird Dipenten aus Linalool (S. 307), Terpinhydrat (S. 312), Terpineol (S. 314), Cineol (S. 313) erhalten.

In reinem Zustand gewinnt man es aus seinem Dichlorhydrat durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig (A. **245**, 197; B. **26**, R. 319).

Das reine Dipenten bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,853 und ist optisch inactiv. Obgleich beständiger als die meisten anderen Terpene wird es durch alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure in das isomere Terpinen (S. 310) umgewandelt. Mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid wird Dipenten zu p-Cymol oxydirt.

Die Derivate des Dipentens können nicht nur aus Dipenten, sondern auch durch Mischen gleich grosser Gewichtsmengen der entsprechenden d- und l-Limonenderivate erhalten werden.

Dipentendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$, Schmp. 50°, Sdep. 119° (10 mm). trans-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}.2HBr$, Schmp. 64°, entsteht aus d-Limonen, Dipenten, Cineol und Terpin (S. 312) mit HBr-Säure. cis-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}.2HBr$, Schmp. 37°, entsteht durch Einwirkung von BrH auf die gut gekühlte Lösung von Cineol in Eisessig, s. auch cis-Terpin (B. **26**, 2864).

Tetrahydrodipententribromid, *Tribromterpan* $C_{10}H_{17}Br_3$, aus trans-Dipentendihydrobromid mit Brom in Eisessig (A. **264**, 25).

Dipententetrabromid $C_{10}H_{16}.Br_4$, Schmp. 124° (A. **281**, 140).

Dipentendihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$, Schmp. 77—79° (A. **239**, 13).

Dipentennitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, Schmp. 102°, s. Carvoxim S. 318 (A. **270**, 175).

Terpinolen $CH_3.C\lessgtr^{CH—CH_2}_{CH_2—CH_2}\gtrless C=C\lessgtr^{CH_3}_{CH_3}$ (?), Sdep. 75° (14 mm), ist bisher in ätherischen Oelen nicht aufgefunden worden. Es entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und Cineol mit verdünnter und durch Erhitzen von Pinen mit concentrirter Schwefelsäure. Man gewinnt es aus dem bei 35° schmelzenden Terpineol mit kochender Oxalsäure (A. **275**, 106.) Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, Schmp. 70° (B. **27**, 447). Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 116°.

Sylvestren $C_{10}H_{16}$, Sdep. 176°, findet sich im schwedischen und russischen Terpentinöl und im Kiefernadelöl. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +66,32°$ (A. **252**, 149). Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz von conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Ein ähnliches Verhalten zeigt Carvestren und Dihydrobenzol (S. 291), während andere Terpene unter diesen Bedingungen eine rothe bis rothgelbe Färbung zeigen. Es ist eines der beständigsten Terpene. Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 135°.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, Schmp. 72°. Dihydrobromid Schmp. 72°. Dihydrojodid Schmp. 67°. Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, Schmp. 107° (A. 252, 150).

Carvestren $C_{10}H_{16}$, Sdep. 178°, entsteht durch Destillation von Carylaminchlorhydrat und ist vielleicht das dem Sylvestren entsprechende optisch inactive Isomere (B. 27, 3485). Blaufärbung s. Sylvestren. Dihydrochlorid Schmp. 52°. Dihydrobromid Schmp. 48—50°.

Thujen, *Tanaceten* $C_{10}H_{16}$, Sdep. 172—175° (760 mm), 60—63° (14 mm), spec. Gew. 0,840, $n_D = +1,4761$ (20°), aus Thujonaminchlorhydrat (S. 315) (A. 286, 99).

b) **Terpinen** und **Phellandren** $C_{10}H_{16}$. Beide Terpene unterscheiden sich von den Terpenen der Limonen- oder Dipentengruppe dadurch, dass sie weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff fassbare Abkömmlinge geben. Dagegen bilden sie Nitrosite mit N_2O_3.

Terpinen $C_{10}H_{16}$, Sdep. 179—181°, findet sich im Cardamomenöl. Es ist ausgezeichnet durch seine Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren. Es entsteht beim Kochen von Dipenten, Phellandren, Terpinhydrat, Cineol, Terpineol oder Dihydrocarveol mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, beim Schütteln von Pinen mit wenig conc. Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist seine Entstehung aus Linalool mit Ameisensäure neben Dipenten (S. 309). Es ist das beständigste Terpen, das bis jetzt in kein Isomeres umgewandelt worden ist (A. 239, 38). Das Terpinen riecht cymolartig, ist optisch inactiv. **Terpinennitrosit** $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ oder $C_{10}H_{15}(N.OH)O.NO$, Schmp. 155°, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung des Terpinens. Es ist in Alkalilauge unlöslich, giebt aber mit Basen in Alkali lösliche Nitrolamine: mit Ammoniak **Terpinennitrolamin** $C_{10}H_{15}(N.OH).NH_2$, Schmp. 118° (A. 241, 320).

Phellandren $C_{10}H_{16}$ ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt, die beide gegen 170° sieden, noch nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten und zu den beständigsten Terpenen gehören. *a-Phellandren* findet sich in Oel des Wasserfenchels, *Phellandrium aquaticum,* im *Bitterfenchelöl* und im *Elemiöl* (A. 246, 233). l-**Phellandren** kommt im australischem Eucalyptusöl von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl und im Bayöl vor.

d-**Phellandrennitrosit** und l-**Phellandrennitrosit** $C_{10}H_{16}(NO)O.NO$ schmelzen bei 103°. Das d-Nitrosit ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -183.20°$, das l-Nitrosit rechtsdrehend. Mischt man die Lösungen gleicher Theile d- und l-Nitrosit, so entsteht ein mit den Componenten in den übrigen Eigenschaften übereinstimmendes i-Phellandrennitrosit (A. 246, 235).

Hydroterpene. Mit den im vorhergehenden beschriebenen Terpenen stehen um zwei und um vier Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe in naher Beziehung, die von dem Menthol und dem Carvomenthol (S. 312) oder Tetrahydrocarveol (S. 313) ausgehend erhalten wurden. Wahrscheinlich leiten sich die beiden letzteren Alkohole von dem Hexahydro-p-cymol in der Art ab, dass in beiden sec. Ringalkohole dieses Kohlenwasserstoffs vorliegen. Durch Abspaltung von Wasser entstehen aus ihnen Menthen und Carvomenthen. Durch Reduction des Menthols mit Jodwasserstoff wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich Hexahydrocymol ist.

Hexahydrocymol, *Menthonaphten* $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH{<}\frac{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}{>}CH.CH_3$, Sdep. 169°, spec. Gew. 0.8066 (0°) entsteht durch Reduction von Menthol mit conc. Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (B. 27, 1638). Identisch mit

diesem Kohlenwasserstoff ist wohl das durch Reduction von Terpinhydrat (B. **23**, R. 433) und das aus dem Harzöl erhaltene Hexahydrocymol.

Als Tetrahydro-p-cymole fasst man die beiden Kohlenwasserstoffe

Carvomenthen $C_{10}H_{18}$, Sdep. 175⁰ und

Menthen, *Menthomenthen* $C_{10}H_{18}$, Sdep. 167⁰, spec. Gew. 0,806 (20⁰) oder 0,814 (20⁰), auf.

Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe folgt aus ihren genetischen Beziehungen zu Carvacrol und Menthol. Das Carvacrol (S. 132) lagert sich leicht in Carvol oder wie man die Substanz, da sie ein Keton ist, zweckmässiger bezeichnet, in Carvon um, das durch Reduction in das Tetrahydrocarveol (s. u.) übergeht, mit dem das Menthol isomer ist. Entzieht man diesen beide Alkoholen Wasser, oder ihren Chloriden Chlorwasserstoff, so erhält man nicht denselben, sondern zwei verschiedene Tetrahydrocymole:

$$CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CH(OH)\\CH_2-CH_2-\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}\gg C.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Menthol — Menthen

$$CH_3.C\ll\begin{matrix}C(OH)-CH\\CH=CH\end{matrix}\gg C.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3.C<\begin{matrix}CO-CH\\CH=CH\end{matrix}\gg C.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Carvacrol — Carvon

$$CH_3.CH<\begin{matrix}CH(OH)-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH,CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3.C\ll\begin{matrix}CH-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Tetrahydrocarveol — Carvomenthen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Menthen: 1) Menthenglycol (S. 313), 2) einen bei 105⁰ (13.5 mm) siedenden Ketoalkohol und 3) die auch aus dem Menthon entstehenden Fettsäuren (B. **27**, 1636).

2. Alkohole der Terpan- und Menthangruppe.

Einsäurige Menthanalkohole. Vom Hexahydro-p-cymol leiten sich die isomeren Menthole ab.

a) Secundäre Menthole. l-**Menthol**, *Menthacampher*, *Oxyhexahydrocymol*, 5-*Methyl*-2-*isopropylhexahydrophenol* $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CH(OH)\\CH_2-CH_2-\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$ (s. o.), Schmp. 42⁰, Sdep. 212⁰, bildet den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles aus *Mentha piperita*. Es entsteht durch Reduction von Menthon und wird durch Chromsäure zu l-Menthon (S. 316) oxydirt. Durch Abspaltung von Wasser geht es in Menthen (s. o.), durch Reduction in Hexahydrocymol (S. 310) über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Oxomenthylsäure $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CO_2H\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!\nearrow CO.CH(CH_3)_2$, Sdep. 174⁰ (15 mm), und β-Pinulinsäure oder β-Methyladipinsäure $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!\nearrow CO_2H$, Schmp. 89⁰ (B. **27**, 1818) verwandelt. Aus der Geschwindigkeit der Esterbildung folgt, dass das Menthol ein secundärer Alkohol ist.

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, Sdep. 204⁰. Aethyläther, Sdep. 212⁰.

Tetrahydrocarveol $CH_3.CH<\begin{matrix}CH(OH)-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$, isomer mit Menthol, ist ein dickes nicht unzersetzt flüchtiges Oel, das nach Orangeblüthe riecht.

Es entsteht aus dem Tetrahydrocarvon, Carvenon (S. 317) durch Reduction mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung. Aus seinem genetischen Zusammenhang mit Carvacrol (s. o.) folgt seine Constitution und die des isomeren Menthols, da dieses ebenfalls ein secundärer Alkohol ist. **Thujamenthol,** *Bihydroisothujol* $C_{10}H_{19}.OH$, Sdep. 211—212°, spec. Gew. 0,9015, n_D = 1,4636 (20°) (B. **28**, 1958), entsteht durch Reduction von Isothujon. Obgleich Carvenon und Isothujon beide mit Eisenchlorid Carvacrol geben, liefern sie verschiedene Hexahydromonoxycymole, bei denen die OH Gruppe denselben Ort einnehmen sollte. Möglicherweise liegt trotz der Verschiedenleit der Eigenschaften von Tetrahydrocarveol und Thujamenthol physikahische Isomerie vor (B. **28**, 1967).

b) Tertiäre Menthole entstehen aus ihren Jodwasserstoffsäureestern, den Additionsproducten an Menthen und Carvomenthen (s. d.) durch Behandeln mit Silberacetat und Verseifung der Acetate.

Tertiäres Menthol $CH_3.CH{<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}C(OH).CH(CH_3)_2$, Sdep. 100° (20 mm), riecht schwach pfeffermünzartig.

Tertiäres Carvomenthol $CH_3.C(OH){<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}CHCH(CH_3)_2$, Sdep. 96—100° (17 mm).

b) **Zweisäurige Alkohole.** Hierher gehören die beiden Terpine, von denen man annimmt, dass in ihnen die cis- und trans-Modification des von Hexahydro-p-cymol sich ableitenden ditertiären Ringglycols $CH_3C(OH){<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}C(OH).CH(CH_3)_2$ (?) vorliegen (B. **26**, 2865). Alsdann müsste das Cineol (s. u.) das dem cis-Terpin entsprechende Oxyd sein.

Nicht leicht in Einklang lässt sich mit dieser Terpinformel die Entstehung von Terebinsäure (I, 479) bei der Oxydation des Terpinhydrats bringen. Besser steht mit der letzteren Reaction die Formel $CH_3C(OH){<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}CH.C(OH)(CH_3)_2$ (?) für cis-Terpin in Einklang, die aus der Bildung des Terpinhydrats aus Linalool (S. 307) abgeleitet wurde.

Terpin, cis-*Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 104°, Sdep. 258°, zieht sehr leicht Wasser an und geht in das Terpinhydrat $C_{10}H_{16}(OH)_2 + H_2O$, Schmp. 117°, über, aus dem es bei andauerndem Erwärmen auf 100° entsteht. In dem Terpinhydrat liegt vielleicht eine aliphatische Verbindung vor (B. 28, 2138), eine Vermuthung, zu der seine Entstehung aus Linalool Veranlassung gab. Das Terpin entspricht dem cis-Dipentendihydrobromid (S. 309), aus dem es durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessig und Verseifung der Diacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhalten wird. Das Terpinhydrat bildet sich ferner, wenn man Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen lässt (A. **227**, 284), sowie aus Pinen, Dipenten und d-Limonen mit verdünnten Säuren. Es entsteht auch aus Dipenten- und d-Limonendichlorhydrat in Berührung mit Wasser, ferner aus Terpineol (S. 314) und Cineol (S. 313) mit verdünnten Säuren.

Mit Halogenwasserstoffsäuren geschüttelt entstehen aus Terpinhydrat die cis- und trans-Dihydrohalogenide des Dipenten. Mit verdünnten Säuren gekocht geht es in Terpineole (B. 27, 443, 815), Cineol, Dipenten, Terpinen, Terpinolen über.

trans-Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 156—158°, Sdep. 263—265°, entsteht aus dem trans-Dipentendihydrobromid (s. cis-Terpin), in das es aus

schliesslich mit Bromwasserstoff auch wieder übergeht. Es verbindet sich nicht mit Krystallwasser.

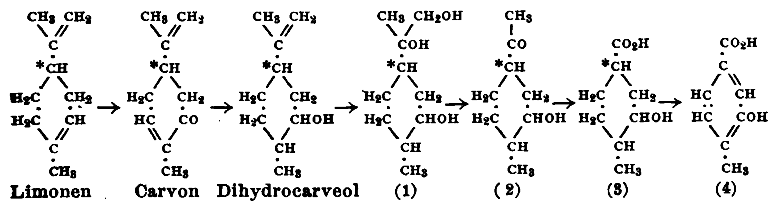
Cineol $C_{10}H_{18}O$, Sdep. 176°, spec. Gew. 0,923 (16°), $n_D = 1{,}4559$, eine campherähnlich riechende Flüssigkeit, die sich in vielen ätherischen Oelen findet, im *Oleum cinae*, dem Wurmsamenöl von *Artemisia cinae*, dem Cajeputöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Salbeiblätteröl u. a. m. Salzsäuregas fällt aus der Petrolätherlösung des Cineols ein unbeständiges Additionsproduct $C_{10}H_{18}O.HCl$ (?) aus, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird und zur Abscheidung von Cineol dient. In Eisessiglösung führen die Halogenwasserstoffsäuren das Cineol in die Dipentendihydrohalogenide über; bei niederer Temperatur entsteht mit Bromwasserstoff das cis-Dipentendihydrobromid (S. 309). Durch Einwirkung von P_2S_5 geht Cineol in Cymol über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Cineol (1) in Cineolsäure (2) umgewandelt, deren Anhydrid (3) bei der Destillation Methylhexylenketon, Methylheptenon (4) (Constitution s. S. 307) giebt, letzteres lässt sich in m-Dihydroisoxylol (5) (S. 291) umwandeln; eine Reihe von Reactionen, die das folgende Schema veranschaulicht:

```
(1) CH2——CH\         (2) CH2——CH\          (3) CH2——CH\          (4) CH2—CH            CH          (5)
    |(CH3)2C  CH2        |(CH3)2C  CO2H         |(CH3)2C  CO\          |  ||           CH2    CCH3
    |   |     |    →     |   |          →       |   |         O  →     | CH3.C.CH3  →  |      |
    |   O     CH2        |   O     CO2H         |   O     CO/          |              CH2    CH
    |   |    /           |   |    /             |   |    /             |                 C
    CH2——C               CH2——C                 CH2——C                 CH2—CO            |
         |                    |                      |                  |               CH3
         CH3                  CH3                    CH3                CH3
```

Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 77°, Sdep. 130° (13 mm), entsteht durch Oxydation von Menthen mit Kaliumpermanganat (B. 27, 1636).

c) **Dreisäurige Menthanalkohole** wurden durch Oxydation von Menthenalkoholen mit Kaliumpermanganat erhalten.

1) **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3$ (1), aus Dihydrocarveol (S. 314), ist syrupförmig und giebt mit verdünnter Schwefelsäure ein indifferentes Oxyd $C_{10}H_{16}O$, Sdep. 196—199° (A. 277, 152), mit Chromsäure oxydirt einen Ketonalkohol: Methyl-1-aethylen-4-cyclo-hexanol-6, oder 5-Acetylhexahydro-o-kresol, Schmp. 58° (2), der bei weiterer Oxydation in Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4, Schmp. 153° (3) übergeht. Die Constitution der letzteren Säure folgt aus ihrer Umwandlung mit Brom in m-*Oxy*-p-*toluylsäure*, Schmp. 203° (4). Aus diesen Versuchen folgen die Constitutionsformeln (B. 28, 2141):



Limonen Carvon Dihydrocarveol (1) (2) (3) (4)

2) **Trioxyhexahydrocymol, Dioxyterpineol** $C_{10}H_{17}(OH)_3$, Schmp. 121°, aus dem bie 35° schmelzenden Terpineol (S. 314) entstehend, geht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Carvenon (S. 317) über (A. 277, 122).

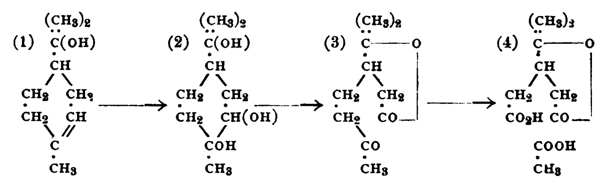
3) **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 110—112^0, siedet bei 200^0 (20 mm). Es entsteht aus $\Delta_{4,8}$-Terpenol (B. **28**, 2296).

d) **Viersäurige Menthanalkohole.** Ein derartiger Körper ist der aus d-Limonen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene, süss schmeckende: **Limonetrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, Schmp. 192^0 (B. **23**, 2315), dessen Constitution je nach der Ansicht über die Lage der doppelten Bindung im Limonen verschieden aufgefasst wird (B. **28**, 2149).

Menthenalkohole $C_{10}H_{17}.OH$ liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreisäurige Alkohole (s. o.). Durch Reduction der Ketone, Carvon, Eucarvon (S. 318) und Thujon (S. 317) oder Tanaceton entstehen drei verschiedene Alkohole $C_{10}H_{17}.OH$: 1) **Dihydrocarveol**, Sdep. 224^0 (760 mm), 112^0 (14 mm), spec. Gew. 0,927 (27^0) n_D =1,48168, optisch activ, riecht angenehm, an Terpineole erinnernd. 2) **Dihydroeucarveol**, Sdep. 109^0 (21 mm). 3) **Thujylalkohol**, *Tanacetylalkohol*, Sdep. 92,5^0 (13 mm), spec. Gew. 0,9249, n_D =1.4635.

4) **Terpineole** entstehen aus Terpinhydrat durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Das flüssige Präparat besteht hauptsächlich aus dem bei 35^0 schmelzenden Terpineol. das durch kleine Mengen von Verunreinigungen am Krystallisiren gehindert wird (A. **275**, 104).

Terpineol $CH_3.C\!\!<\!\!{}^{CH—CH_2}_{CH_2—CH_2}\!\!>\!\!CH.C(OH)(CH_3)_2$, Schmp. 35^0, vereinigt sich glatt mit Nitrosylchlorid. Entzieht man dieser Verbindung Salzsäure, so erhält man ein bei 134^0 schmelzendes Oxyoxim, das beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carvacrol und in Carvon übergeht. Daraus erfolgt, dass im Terpineol und Carvon die Kohlenstoffe in derselben Weise gruppirt sind. Terpineolnitrosochlorid und Limonennitrosochlorid (S. 308) sind entsprechend gebaut. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Terpineol (1) in Trioxyhexahydrocymol, Schmp. 121^0 (2) (s. o.) über. Durch Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, (3), das mit Kaliumpermanganat oxydirt in Essigsäure und Terpenylsäure (4) zerfällt. Da der Terpenylsäure die Formel $\begin{matrix}(CH_3)_2C-O-CO \\ CH_2—CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ zukommt, so steht die OH-Gruppe im Terpineol, Schmp. 35^0, wahrscheinlich an C-Atome 8 (B. **28**, 1773, 1779):



Erhitzt man das Terpineol mit Kaliumbisulfat, so geht es in *Dipenten*, mit Oxalsäure gekocht in *Terpinolen* über (A. **275**, 104).

Dieselbe Constitution wird neuerdings einem bei 215^0 siedenden optisch activen Terpineol zugeschrieben, das nach Maiblumen und Flieder zugleich riecht und aus d-Limonenhydrochlorid dargestellt wird (B. **28**, 2189).

Terpineol $CH_3.C(OH)\!\!<\!\!{}^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}\!\!>\!\!C{=}C(CH_3)_2$, Schmp. 69^0. Sein Ace-

tat entsteht aus Tribromterpan, oder Tetrahydrodipententribromid (S. 309) mit Eisessig und Zinkstaub. Mit BrH giebt es Dipentendihydrobromid (S. 309), mit NOCl ein blaues Nitrosochlorid, wie Tetramethylaethylen. Folglich enthält es wahrscheinlich ebenfalls eine tertiär-tertiäre Doppelbildung. Ausserdem muss seine OH Gruppe sich in einer solchen Stellung befinden, dass mit Bromwasserstoff Dipentendihydrobromid entstehen kann.

Menthadiënalkohole. Der Methyläther eines solchen Alkohols ist in dem **Carveolmethyläther** $C_{10}H_{15}OCH_3$, Sdep. 208—212°, spec. Gew. 0,9065, $n_D = 1,47586$ (18°) bekannt geworden, der aus Limonentetrabromid durch Einwirkung von Natrium auf die methylalkoholische Lösung entsteht. Er geht durch Oxydation mit Chromsäure in inactives Carvon über (A. **281**, 140). **Isocarveol** $C_{10}H_{15}.OH$, aus Pinylamin (A. **279**, 387).

3. Basen der Terpan- oder Menthangruppe.

Menthanbasen wurden durch Reduction der Oxime von Menthanketonen mit Natrium und Alkohol erhalten oder durch Erhitzen der Ketone mit Ammoniumcarbonat.

d-**Menthylamin** und l-**Menthylamin** $CH_3CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH(NH_2)}{CH_2-CH_2}\!>\!CH.CH(CH_3)_2$, Sdep. 205°, riechen unangenehm, ziehen CO_2 aus der Luft an. Die Basen besitzen entgegengesetztes, aber ungleichgrosses Drehungsvermögen, ebenso ihre Derivate. Sie lassen sich durch ihre Formylverbindungen trennen, die beide beim Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat entstehen. Das d-Formylmenthylamin, Schmp. 117°, ist schwerer löslich. Das l-Formylmenthylamin schmilzt bei 102°. Das l-Menthylamin wird auch aus l-Menthoxim erhalten.

Tetrahydrocarvylamin, *Carvomenthylamin* $CH_3CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2)-CH_2}{CH_2 — —CH_2}\!>\!CH.CH(CH_3)_2$ Sdep. 212° (A. **277**, 137).

Tert. Menthylamin $CH_3.CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}\!>\!C(NH_2)CH(CH_3)_2$ und **Tert. Carvomenthylamin** $CH_3.(NH_2).C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}\!>\!CH.CH(CH_3)_2$ wurden aus Menthenhydrobromid, Carvomenthenhydrobromid und Silbercyanat mit darauf folgender Verseifung gewonnen (B. **26**, 2270, 2562).

Menthenbasen wurden durch Reduction der Oxime von Menthenketonen dargestellt. **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, Sdep. 219°, spec. Gew. 0,889 (20°), $n_D = 1,48294$, optisch activ, entsteht aus Carvonoxim $C_{10}H_{14}$:NOH. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 200° glatt in Salmiak und Terpinen, welches dabei theilweise in Cymol übergeht (A. **275**, 120; B. **24**, 3984). **Carylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus Caronoxim, ist beständig gegen Permanganatlösung, lagert sich mit Salzsäure in das isomere Vestrylamin um, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen Carvestren liefert. **Dihydroeucarvylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$, aus Eucarvoxim (B. **27**, 3487). **α-Thujonamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus dem bei 52° schmelzenden Thujonoxim, sein Chlorhydrat giebt beim Erhitzen Thujon oder *Tanaceton* (S. 317). Das bei 90° schmelzende isomere Thujonoxim giebt ein *isomeres* **β-Thujonamin.** Ein drittes **Isothujonamin** entsteht aus dem bei 119° schmelzenden Isothujonoxim (A. **286**, 96). **Pulegonamin** (A. **262**, 13).

Nitrolamine wurden aus Nitrosochloriden, z. B. der Limonene, durch Umsetzung mit primären und secundären Basen gewonnen.

4. Die Ringketone der Terpan- oder Menthangruppe.

Derartige Ketone finden sich im Pflanzenreich; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden secundären Alkohole, bei weiterer Oxydation geben sie cyclische und aliphatische Carbonsäuren, Abbauproducte, deren Constitution Rückschlüsse auf die Constitution der Ringketone und ihrer Abkömmlinge ermöglicht. Wie andere Ketone, so werden auch die Ringketone der Terpangruppe durch ihre Oxime und ihre schwer löslichen Semicarbazone gekennzeichnet.

a) **Ketomenthane, Ketohexahydro-p-cymole.**

Menthon $CH_3CH<{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (Constitution s. *Menthen* S. 311), Sdep. 206°, verhält sich zu Menthol wie Campher zu Borneol (S. 321), es findet sich im amerikanischen und russischen Pfeffermünzöl neben Menthol, Estern des Menthols, Menthen und Limonen. Das Menthon ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt. Das l-Menthon erhält man durch Oxydation des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur (A. **250**, 322). Es besitzt das spec. Gew. 0,896 (20°), $[\alpha]_D = -28°$ ungefähr. Durch conc. Schwefelsäure in der Kälte wird das l-Menthon in d-Menthon, $[\alpha]_D = +28°$ ungefähr, umgelagert.

Durch Reduction mit Natrium giebt das l-Menthon: l-*Menthol*, mit Ammoniumformiat: l-*Menthylamin* (S. 315), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat: *Oxomenthylsäure* $CH_3.CH<{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CH_2}>COCH(CH_3)_2$ und *β-Methyladipinsäure* (I, 445; B. **27**, 1820). Mit Amylnitrit und Salzsäure geht Menthon in Nitrosomenthon und **Menthoximsäure**, Schmp. 98°, das Oxim der Oxymenthylsäure über. Mit Natrium und Amylformiat giebt Menthon: **Oxymethylenmenthon**, Sdep. 121° (12 mm).

l-**Menthoxim**, Schmp. 59°, Sdep. 250° $[\alpha]_D = -42°$ etwa. Behandelt man l-Menthoxim mit PCl_5 in Chloroform, oder mit Essigsäureanhydrid, oder conc. Schwefelsäure, so geht es in **Iso-l-menthoxim**, Schmp. 119°, Sdep. 295°, $[\alpha]_D = -52,25$, über. Beide Oxime geben mit P_2O_5: **Menthonitril** $C_9H_{17}CN$, Sdep. 225°, das mit Natriumalkoholat gekocht in **Menthoamid** $C_9H_{17}CO.NH_2$, Schmp. 105°, und in die flüssige **Menthosäure** $C_9H_{17}.CO_2H$ übergeht.

Tetrahydrocarvon $CH_3.CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (Constitution s. *Carvomenthen* S. 311), spec. Gew. 0,904 (20°), $n_D = 1,45539$, entsteht durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (S. 311). Oxim, Schmp. 104°. α-Isoxim, Schmp. 51°. β-Isoxim. Schmp. 104°. Semicarbazon, Schmp. 174° (A. **277**, 133; **286**, 107; B. **26**, 822).

Thujamenthon, Sdep. 208°, spec. Gew. 0,891, $n_D = 1,44708$ (20°), entsteht durch Oxydation von Thujamenthol (B. **28**, 1959).

Ketomenthene $C_{10}H_{16}O$ finden sich einige in der Natur, andere werden durch Oxydation entsprechender Alkohole erhalten. Sie enthalten eine doppelte Bindung. d- und l-**Dihydrocarvon**, Sdep. 221°, spec. Gew. 0,928 (19°), $n_D = 1,47174$, entstehen aus den entsprechenden Dihydrocar-

veolen. Die Oxime schmelzen bei 88⁰ und vereinigen sich zu dem inactiven bei 115⁰ schmelzenden [d + l]-Oxim. Kocht man Dihydrocarvon mit Eisenchlorid, so geht es in Carvacrol über, vgl. Carvenon und Caron.

Carvenon, *Carveol*, Sdep. 232⁰, spec. Gew. 0,927, n_D =1,4822, entsteht aus dem bei 121⁰ schmelzenden Dioxyterpineol (S. 313) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Cymol, sowie aus Dihydrocarvon mit Schwefelsäure (A. **286**, 129). Oxim, Schmp. 91⁰, Semicarbazon, Schmp. 202⁰. Aehnelt ausserordentlich dem Isothujon (B. **28**, 1955).

Caron siedet gegen 210⁰ unter Umlagerung in Carvenon. Es entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des Carons gegen MnO_4K (B. **28**, 1589). **Dihydroeucarvon,** Sdep. 87⁰ (14 mm), entsteht aus Dihydroeucarveol (B. **28**, 646).

Thujon, *Tanaceton*, Sdep. 200⁰, spec. Gew. = 0,917, n_D =1,4511, findet sich im Rainfarnöl von *Tanacetum vulgare*, im Wermuthöl, Thujaöl, Salbeiöl, Absinthöl und Artemisiaöl. Oxydirt man das Thujon mit MnO_4K, so erhält man die α- und **β-Thujaketoncarbonsäure** $CH_3.CO.C_7H_{12}.CO_2H$, Schmp. 168⁰ und 105⁰ (B. **25**, 3346, 3513). Es geht mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt in Isothujon über. Beim Erwärmen auf 280⁰ verwandelt es sich in Carvotanaceton (B. **28**, 1959). Oxim, Schmp. 54⁰, geht mit alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin über.

Isothujon, Sdp. 231⁰, spec. Gew. 0,927, n_D = 1,4822, Bildung s. Thujon. Oxim, Schmp. 119⁰. α- und β-Semicarbzon, Schmp. 208⁰ und 148⁰ (B. **28**, 1955).

Carvotanaceton, Sdep. 228⁰, spec. Gew. 0,932 (21⁰), n_D =1,47926, Bildung, s. Thujon. Oxim, Schmp. 92⁰. Semicarbazon, Schmp. 177⁰ (B. **28**, 1959).

Pulegon $CH_3.CH\left\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CH_2}\right\rangle C{=}C(CH_3)_2$, Sdep. 221⁰, spec. Gew. 0,936, n_D =1,4846, ist in den ätherischen Oelen von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegoïdea* enthalten, die unter dem Namen *Poleiöl* in den Handel kommen. Durch Addition von Wasserstoff geht das Pulegon (1) in Menthon (2) über, durch Oxydation wird es in β-Methyladipinsäure und Aceton gespalten (B. **25**, 3515):

$$CH_3.CH\left\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CH_2}\right\rangle C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{2H} CH_3CH\left\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CH.CH(CH_3)_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3.CH\left\langle{CH_2-CO_2H \atop CH_2-CH_2}\right. \diagup CO_2H + CO(CH_3)_2.$$

Menthadiënketone, *Ketodihydro*-p-*cymole*. Von diesen ist das früher als Carvol, später als Carvon bezeichnete Keton am wichtigsten wegen seiner genetischen Beziehung zu dem mit ihm isomeren Carvacrol und dem Limonen. Wie von den letzteren sind auch von dem Carvon drei Modificationen, das α-, das l- und das [d+l]-Carvon bekannt.

d-Carvon $CH_3.C\left\langle{CO-CH_2 \atop CH-CH}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$ (B. **28**, 31) oder $CH_3.\overset{*}{C}H\left\langle{CO-CH \atop CH{=}CH}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$ oder $CH_3.C\left\langle{CH-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\right\rangle \overset{*}{C}H.C\left\langle{CH_3 \atop CH_2}\right.$ (?) (B. **28**, 2145), $[\alpha]_D = +62^0$, Sdep. 225⁰, findet sich im Kümmelöl und im Dillöl. Es geht beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit Phosphorsäure in das isomere Carvacrol oder 2-Methyl-5-isopropyl-oxybenzol über, man nimmt daher an, dass in

dem Carvon die CO Gruppe, wie die Hydroxylgruppe, im Carvacrol in Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet. Durch Reduction geht es in Dihydrocarveol (S. 314), beim Behandeln mit Ammoniumformiat in Dihydrocarvylamin (S. 315) über. Durch Oxydation mit MnO_4K wird aus Carvon: *Oxyterpenylsäure* $C_8H_{12}O_5$ gebildet, die leicht in ein Dilacton $C_8H_{10}O_4$, Schmp. 129° (B. **27**, 3333; **28**, 2148), übergeht. Die Carvone verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, Chlor- und Bromwasserstoff.

l-**Carvon**, $[\alpha]_D = -62^0$, Sdep. 225°, kommt im Krauseminzöl und im Kuromojiöl (B. **24**, 81) vor. Es wird durch Destillation seiner bei 187° schmelzenden Schwefelwasserstoffverbindung mit Kalilauge rein erhalten.

[d+l]-**Carvon**, Sdep. 225°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Carvon, sowie durch Oxydation von Carveolmethyläther (S. 315).

Mit den entsprechenden drei Limonenen sind die drei Carvone durch die drei Carvoxime verknüpft, die nicht nur aus den Carvonen durch Hydroxylamin, sondern auch aus den Limonennitrosochloriden mit alkoholischem Kali erhalten werden, und zwar entsprechen sich d-Carvon und l-Limonen einerseits, l-Carvon und d-Limonen andrerseits, indem das l-Limonennitrosochlorid d-Carvoxim, das d-Limonennitrosochlorid l-Carvoxim giebt.

d-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = +39{,}71^0$, und l-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = -39{,}34^0$, schmelzen bei 72°. [d+l]-**Carvoxim** schmilzt bei 93° und entsteht aus Dipentennitrosochlorid (S. 309). Mit conc. Schwefelsäure lagert sich Carvoxim in p-Amidothymol um (S. **54**, Umlagerung von β-Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol (A. **279**, 366).

Eucarvon $C_{10}H_{14}O$, Sdep. 104° (25 mm), spec. Gew. 0,948 (20°), entsteht aus Carvonhydrobromid mit alkoholischem Kali und giebt mit methylalkoholischem Kali bei einer bestimmten Temperatur eine tiefblaue, unbeständige Färbung. Oxim Schmp. 106°. Semicarbazon $C_{10}H_{14}$:N.NH.CO.NH_2, Schmp. 184°. Bei der Reduction giebt Eucarvon: Dihydroeucarveol (S. 314).

Isocarvon $C_{10}H_{14}O$, Sdep. 222—224°, spec. Gew. 0,989 (19°), $n_D = 1{,}5067$, entsteht durch Oxydation von Isocarveol (S. 315). Oxim Schmp. 98°.

C. Camphangruppe.

Der wichtigste Abkömmling dieser Gruppe ist der Campher, in dem man nach Bredt das Keton eines Hexahydrobenzols vor sich hat, in dem zwei in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch die Gruppe $CH_3.\overset{|}{\underset{|}{C}}.CH_3$ miteinander verbunden sind; an dem einen dieser Kohlenstoffatome steht ausserdem noch eine Methylgruppe. In den zu dem Campher in naher Beziehung stehenden

Kohlenwasserstoffen hätte man alsdann wahrscheinlich ein ähnliches Kohlenstoffskelett anzunehmen:

```
CH2——CH——CH2          CH2——CH——CH           CH2——C═══CH
|  CH3.C.CH3  |        |  CH3.C.CH3  ||        |  CH3.C.CH3  |
CH2——C——CO             CH2——C——CH             CH2——C——CH2     (?)
     CH3                    CH3                    CH3
Campher C10H16O        Camphen                Pinen.
```

Dem Campher sehr ähnlich ist das Fenchon. Das von dem Fenchon sich ableitende Fenchen wird daher neben Camphen und Pinen gestellt.

1. Kohlenwasserstoffe.

Camphen $C_{10}H_{16}$ (Constitution s. o.), Schmp. 48° (53°), Sdep. 160°, $n_D = 1,45514$ (54°), ist das einzige bekannte f e s t e Terpen. Es ist in einer d-, einer l- und einer optisch inactiven Modification bekannt, die sich chemisch gleich verhalten. Camphen ist durch Umwandlung in Isoborneol (S. 321), im Citronellaöl von *Andropogon nardus*, im Ingweröl, im Kressoöl und im Campheröl nachgewiesen worden (B. **27**, R. 163). Es entsteht aus Borneol mit Kaliumbisulfat bei 200°, aus Isoborneol mit $ZnCl_2$ oder verdünnter Schwefelsäure, aus Pinen mit concentrirter Schwefelsäure, aus Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei 200° und aus Bornylchlorid (S. 321) beim Erwärmen mit Anilin.

Durch Behandlung mit Eisessig und conc. Schwefelsäure entsteht aus Camphen Isoborneolacetat, durch Oxydation mit MnO_4K Camphenglycol (S. 322), mit Salpetersäure Camphosäure $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, Schmp. 184° (B. **24**, R. 948).

Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$, Schmp. 155°, Sdep. 159°, entsteht aus l-Pinenhydrochlorid und d-Bornylchlorid mit Natrium und Alkohol. Es ist optisch inactiv und sublimirt sehr leicht (v. R o s e n b e r g, Privatmittheilung).

Campholen C_9H_{16}, Sdep. 137°, spec. Gew. = 0,795 (15°), $n_D = 1,434$, entsteht neben Carvacrol bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Chlorcampher (B. **26**, R. 492).

Campholen C_9H_{16}, Sdep. 130°, spec. Gew. = 0,8034 (14,5°), $n_D = 1,4445$, wird durch Kochen von Campholensäure erhalten. **Dibromür** $C_9H_{16}Br_2$, Schmp. 97° (B. **26**, 923).

Campholen C_9H_{16}, Sdep. 134°, bildet sich bei der Destillation von Campholsäurechlorid mit P_2O_5. Es geht mit Jodwasserstoffsäure bei 280° in Hexahydropseudocumol über (B. **27**, R. 161).

Pinen $C_{10}H_{16}$ (Constitution s. o.), Sdep. 155°, spec. Gew. 0,858 (20°), $n_D = 1,46553$ (21°), bildet den Hauptbestandtheil der aus verschiedenen Nadelhölzern, besonders den Pinusarten, gewonnenen **ätherischen** Oelen: der T e r p e n t i n ö l e. Pinen findet sich auch in vielen anderen ätherischen Oelen, dem Eucalyptusöl, Wachholderbeeröl, Salbeiöl u. a. m.

Terpentinöl. Der aus den Nadelhölzern ausfliessende Harzsaft,

Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,856—0,87, Sdep. 158—160°. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absolutem Alkohol und Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Kautschuck, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach der Herkunft unterscheiden sich die Terpentinöle, namentlich durch ihr verschiedenes Reductionsvermögen.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählich Sauerstoff, unter Ozonbildung und verharzt, daneben treten Ameisensäure, Essigsäure, und in geringer Menge Cymol auf. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus Terpentinöl: Terebinsäure (I, 449), Pyrocinchonsäureanhydrid (I, 456), p-Toluylsäure, Terephtalsäure u. a. m., durch Chromsäuremischung: Terebinsäure und Terpenylsäure $\begin{matrix} COO-C(CH_3)_2 \\ \vdots \\ CH_2-CHCH_2CO_2H \end{matrix}$ (B. 27, 3333; die I, 480 der Terpenylsäure zugeschriebene Formel ist unrichtig). Leitet man Terpentinöl durch glühende Kohlen so bilden sich Isopren, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren u. a. m. Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230°—250°, so entstehen m-Xylol, wenig p-Xylol und Cymol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol und Polyterpene Siehe auch Terpinhydrat S. 312.

d-**Pinen** wird durch fractionirte Destillation aus amerikanischem Terpentinöl, l-**Pinen** aus französischem Terpentinöl erhalten, aber nicht chemisch rein. Stellt man aus diesen Modificationen das leicht zu reinigende Pinennitrosochlorid dar und setzt es mit Anilin um, so erhält man chemisch reines inactives Pinen von den weiter oben angegebenen Eigenschaften.

Durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat wurden **Pinonsäure** $C_{10}H_{16}O_3$, Sdep. 194° (13 mm), aus dieser eine **Dimethyltricarballylsäure** $C_8H_{12}O_6$, Schmp. 127°, **Isocamphoronsäure** $C_9H_{14}O_4$, Schmp. 166°, **Oxytrimethylbernsteinsäure** $C_7H_{12}O_5$, Schmp. 145° (B. 28, 1344) gewonnen.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung. Es vereinigt sich mit 2Cl oder 2Br zu flüssigen, wenig charakteristischen Verbindungen, die beim Erhitzen in Halogenwassersoff und p-Cymol zerfallen. Das Pinen lässt sich leicht mit conc. Schwefelsäure oder mit Hilfe seiner Halogenwasserstoffadditionsproducte (s. w. u.) in Camphen, durch Erhitzen auf 250—270° in Dipenten umlagern. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Pinen Dipentendihydrohalogenide (S. 309), wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Terpinhydrat, das bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Pinen erhalten wird.

d-**Pinenhydrochlorid**, *künstlicher Campher* $C_{10}H_{17}Cl$, Schmp. 125°, Sdep. 208°, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut gekühltes Pinen. Es bildet eine weisse Krystallmasse, die nach Campher riecht. Das Hydrochlorid aus d-Pinen ist optisch inactiv, das l-Pinenhydrochlorid ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30°$ ungefähr. Pinenhydrobromid, Schmp. 40° (A. 227, 282). Durch Abspaltung von HCl oder HBr entsteht Camphen.

Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, Schmp. 103°, wird durch Nitrosylchlorid, oder Amylchlorid, Eisessig und Salzsäure erhalten. Mit überschüssigem Anilin setzt es sich beim Kochen um in inactives Pinen, Amido-

azobenzol, Wasser und Salzsäure. **Pinennitrosobromid**, Schmp. 92°. Mit Basen liefern die Pinennitrosobromide leicht inactive Nitrolamine. Durch Reduction von Pinennitrosochlorid mit Natrium und Alkohol entsteht **Nitrosopinen** $C_{10}H_{14}$:N.OH, Schmp. 132° (B. **28**, 646), das mit Zinkstaub und Essigsäure in Pinylamin $C_{10}H_{15}.NH_2$ übergeht.

Fenchen $C_{10}H_{16}$, Sdep. 158—160°, spec. Gew. 0,864, $n_D = 1,469$, optisch inactiv, entsteht Fenchylalkohol beim Erwärmen mit Kaliumsulfat, oder aus Fenchylchlorid mit Anilin (A. **284**, 333). Das Fenchen addirt zwei Atome Brom. Durch Salpetersäure wird es erst in der Wärme angegriffen.

Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$, Sdep. 160—165°, spec. Gew. 0,7945 (22°), $n_D = 1,4370$, entsteht aus Fenchon und aus Fenchylalkohol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff.

Dihydrofenchen C_9H_{18}, siehe Fencholensäure S. 329.

2. **Alkohole.** A. Einsäurige Alkohole: **Borneocampher, Borneol,** *Camphol* $C_{10}H_{17}OH$, Schmp. 203°, Sdep. 212°, kommt in drei Modificationen in der Natur vor. d-Borneol findet sich in *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, ferner im Rosmarin- und Spicköl. l-Borneol und inactives Borneol sind im Baldrianöl enthalten, sog. *Baldriancampher*. In Form von Fettsäure-, besonders von Essigestern, findet sich Borneol in vielen Nadelhölzern.

Das Borneol ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber zugleich pfefferähnlich, sublimirt leicht. d- und l-Borneol entstehen nebeneinander aus dem Campher durch Reduction mit Natrium und Alkohol (A. **230**, 225) und geben durch Oxydation mit Salpetersäure Campher. Mit Kaliumbisulfat erwärmt spaltet sich Borneol in Wasser und Camphen (S. 319).

Methyläther, Sdep. 194°, Aethyläther, Sdep. 204° (B. **24**, 3713), Acetylester, Schmp. 29°, rhombisch hemiëdrisch, Sdep. 98° (10 mm) $n_D = 1,46635$, $[\alpha]_D = +38°20'$.

Bornylchlorid, Schmp. 148°, aus Borneol mit PCl_5 giebt unter Abspaltung von Salzsäure: Camphen.

Isoborneol $C_{10}H_{17}.OH$, Schmp. 212°, ist noch flüchtiger als Borneol. Es entsteht durch Verseifen seines Acetates mit alkoholischer Kalilauge. Das Acetat, Sdep. 107° (13 mm), entsteht durch Erwärmen von Camphen und Eisessig mit conc. Schwefelsäure auf 50—60° (D. R. P. 67255) (B. **27**, R. 102).

Campholalkohol $C_{10}H_{19}OH$, Sdep. 203°, bildet sich aus Campholaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit (B. **27**, R. 126).

Camphelalkohol $C_9H_{17}OH$, Schmp. 25°, Sdep. 179°, entsteht aus Camphelaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit. Er ist ein tertiärer Alkohol, der leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} zerfällt (B. **27**, R. 126).

Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}.OH$, Schmp. 45°, Sdep. 201°, spec. Gew. 0,933, entsteht in zwei Modificationen: durch Reduction von d- und l-Fenchon (S. 329). Er riecht durchdringend und äusserst unangenehm. d-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = +10°36'$, entsteht aus l-Fenchon und l-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = -10°35'$ aus d-Fenchon (A. **284**, 331). Siehe auch Tetrahydrofenchol.

Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, Sdep. 85° (14 mm), aus Fenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid. Siehe Fenchen.

Isofencholenalkohol $C_{10}H_{17}OH$, Sdep. 218°, spec. Gew. 0,927 (20°), n_D =1,476, entsteht aus Fencholenamid (S. 329) mit Alkohol und Natrium (A. **284**, 337)- Er wird leicht durch MnO_4K angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt er sich in **Fenchenol** $C_{10}H_{18}O$, Sdep. 183°, spec. Gew. 0,925 (20°), n_D =1,46108 um, einem vom Cineol, abgesehen von dem Siedepunkt, nicht zu unterscheidenden Körper.

B. Mehrsäurige Alkohole: **Camphenylglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Schmp. 192°, aus Camphen mit MnO_4K (B. **23**, 2311), geht mit HCl in ein dem Campher isomeres Oxyd über.

Pinenglycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Sdep. 145—147° (14 mm), aus Pinen mit MnO_4K, geht mit Salzsäure in Pinol über (B. **27**, 2270).

Pinolhydrat, *Sobrerol* $C_{10}H_{16}(OH)_2$ ist in drei Modificationen bekannt. **d-Pinolhydrat**, Schmp. 150°, $[\alpha]_D = +150°$ und **l-Pinolhydrat**, Schmp. 150°, $[\alpha]_D = -150°$, entstehen aus rechts- und linksdrehendem Terpentinöl durch Oxydation im Sonnenlicht. [d+l]-Pinolhydrat wird aus Pinolhydrobromid mit Alkali und durch Vermischen aequimolekularer Mengen d- und l-Pinolhydrat erhalten. Durch Oxydation mit MnO_4K entsteht aus Pinolhydrat: *Terpenylsäure* (S. 320).

Pinol [d+l]-*Sobreron* $C_{10}H_{16}O$, Sdep. 183°, spec. Gew. = 0,953 (20°), n_D =1,46949, optisch inactiv, entsteht aus den drei Pinolhydraten mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist so indifferent wie das Cineol gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Säurechloride. Bei der Oxydation des Pinols mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat entsteht *Terebinsäure* (I, 479).

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, Schmp. 94°, Sdep. 143° (11 mm), geht mit Natrium oder alkoholischem Kali in Pinol über. Durch Ameisensäure wird es zu Cymol reducirt (A. **268**, 225).

Pinolnitrosochlorid $C_{10}H_{16}O.NOCl$, Schmp. 103°, giebt mit Basen Nitrolamine.

Pinolglycol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, Schmp. 125°, wird aus Pinoldibromid mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, sowie aus seinem Diacetat, Schmp. 97°, erhalten (A. **268**, 223).

Campherpinakon $C_{20}H_{34}O_2$, Schmp. 176°, entsteht neben Borneol bei der Reduction von Campher (B. **27**, 2348).

3. **Amine** wurden durch Reduction von Nitrosopinen, von Oximen und Nitrilen, sowie aus Ketonen mit Ammoniumformiat erhalten.

Bornylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$, Schmp. 159°, Sdep. 199°. Die Formylverbindung entsteht durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat, die Base selbst durch Reduction von Campheroxim mit Alkohol und Natrium. Das Bornylamin riecht ähnlich wie Campher und Piperidin. **Formyl-** und **Acetylbornylamin** schmelzen bei 61° und bei 141°, sie spalten sich, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bei 200—210° unter Bildung von Camphen (A. **269**, 347). **Camphylamin** $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Sdep. 194—196°, entsteht durch Reduction von Campholensäurenitril. Benzoylverbindung Schmp. 77° (B. **20**, 485; **21**, 1128).

Campholamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ und **Camphelamin** $C_9H_{17}NH_2$ siehe Campholsäure S. 325.

In derselben Beziehung, wie Bornylamin und Camphylamin, stehen Fenchylamin und Fencholenamin zueinander.

Fenchylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$, Sdep. 195°, spec. Gew. 0,9095 (22°), ist in drei Modificationen bekannt, die aus den entsprechenden Fenchonen durch

Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder durch Reduction der Fenchonoxime entstehen. **d-Fenchylamin**, $[\alpha]_D = -24{,}89^0$, aus d-Fenchon. Das optische Drehungsvermögen einer Reihe von Abkömmlingen ist untersucht: **Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyrylfenchylamin**, $[\alpha]_D = -36{,}56^0$, $-46{,}62^0$, $-53{,}16^0$, $-53{,}11^0$ (A. **276**, 317).

Fencholenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Sdep. 110—115⁰ (21—24 mm), entsteht durch Reduction des Fencholensäurenitrils (A. **263**, 138).

Pinylamin $C_{10}H_{15}.NH_2$, Sdep. 207⁰ (760 mm), 98⁰ (22 mm), spec. Gew. 0,943, entsteht durch Reduction von Nitrosopinen (S. 321) (A. **268**, 197). Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Pinylamin in Isocarveol (S. 315) über, einen secundären Alkohol.

Amidoterebenten $C_{10}H_{15}.NH_2$, Sdep. 197—200⁰ (760 mm), entsteht durch Reduction des zersetzlichen Nitroterebenten, des Einwirkungsproductes salpetriger Säure auf Terpentinöl. Chlorhydrat, $[\alpha]_D = -48{,}5^0$, es ist linksdrehend, einerlei ob man vom rechts- oder linksdrehenden Terpentinöl ausgeht (B. **22**, R. 108; **24**, R. 204).

4. **Ketone.** In den vorhergehenden Abschnitten sind zahlreiche Umwandlungsproducte der beiden einander im Verhalten ähnlichen, in der Constitution, wie es scheint, sehr verschiedenen Ketone $C_{10}H_{16}O$: Campher und Fenchon abgehandelt worden. Sie gehen durch Reduction in Borneol und Fenchylalkohol über, aus denen sie umgekehrt durch Oxydation erhalten werden können. Bei der Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht aus Campher: p-*Cymol*, aus Fenchon: m-*Cymol*:

$$\text{Borneol} \xleftarrow{2H} \text{Campher} \xrightarrow{-H_2O} \text{p-Cymol}$$
$$\text{Fenchylalkohol} \xleftarrow{2H} \text{Fenchon} \xrightarrow{-H_2O} \text{m-Cymol.}$$

Der Campher ist in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification bekannt, das Fenchon in zwei optisch activen Modificationen.

d-Campher, gewöhnlicher Campher, Japancampher $C_{10}H_{16}O$, Schmp. 175⁰, Sdep. 204⁰, $[\alpha]_D = +44{,}22^0$ in Alkohol (A. **250**, 352), ist im Campherbaum *Laurus camphora* enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er durch Oxydation von Borneol mit Salpetersäure und von Camphen (S. 319) mit Chromsäuremischung gebildet. Er stellt eine farblose durchscheinende zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen vom spec. Gew. 0,985. Er ist sehr flüchtig und wird therapeutisch verwendet. Seine alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Mit P_2O_5 destillirt bildet Campher reines Cymol (S. 40); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (S. 132). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich d-Camphersäure und Camphoronsäure. Durch Reduction geht er in Borneol (S. 321) über.

l-Campher, Matricariacampher findet sich im Oel von *Matricaria Parthenium*, gleicht dem d-Campher bis auf das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -44{,}22^0$. Er giebt bei der Oxydation l-Camphersäure.

[d+l]-**Campher**, Schmp. 178,6°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Campher, durch Oxydation von i-Borneol, und i-Camphen mit Chromsäure (B. **12**, 1756).

Constitution des Camphers. Die von Kekulé 1873 aufgestellte Campherformel (1) gab befriedigende Rechenschaft von dem Uebergang des Camphers in p-Cymol und in Carvacrol. Dagegen liess sich mit ihr die Anhydridbildung der Camphersäure, die zu einem siebengliedrigen Ring geführt hätte, nicht mit unseren Erfahrungen über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren in Einklang bringen. Auch der Mangel an Additionsfähigkeit blieb unverständlich. Auf Grund optischer Verhältnisse (B. **16**, 3050), die ebenfalls gegen eine Doppelbindung sprechen, stellte Kanonnikoff 1883 eine Formel für den Campher auf, in der die beiden p-Kohlenstoffatome des Sechserrings im Campher untereinander in unmittelbarer Bindung standen. Die Anhydridbildung der Camphersäure, die damit zu der Aethylenbernsteinsäure in Parallele trat, liess sich mit dieser Formel besser verstehen. 1893 wies Baeyer darauf hin, dass das Camphersäureanhydrid, da es höher als das Hydrat schmilzt, wahrscheinlich einen n-Glutarsäureanhydridring enthält (A. **276**, 265).

Die Camphersäure ist jedoch keineswegs das einzige Oxydationsproduct des Camphers; sie geht bei weiterer Oxydation in Camphansäure und in Camphoronsäure über. In der Camphoronsäure erkannte J. Bredt $\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure, da sie beim Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle zerfällt. Er schliesst daraus, dass die Kohlenstoffgruppirung der Camphoronsäure, also auch der Trimethylbernsteinsäure in der Camphansäure, Camphersäure und dem Campher vorhanden sein müsse. Die von ihm demnach 1893 aufgestellte Formel (B. **26**, 3047) kann man sich aus der Kekulé'schen Campherformel so entstanden denken, dass man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechsringes liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom, die beiden Parakohlenstoffatome des Sechserrings, verknüpfen lässt unter Wanderung eines H Atoms und Lösung der doppelten Bindung:

```
   CH3.CHCH3                CH3.CHCH3
       .                        .
     /CH\                     / C \                  /CH\
  CH2     CH2              CH2  |  CH2            CH2  |  CH2
  |       |                |    |    |            | CH3.C.CH3 |
  CH      CO               CH2  |   CO            CH2  |   CO
    \\ C /                   \  C  /                \  C  /
       .                        .                      .
      CH3                      CH3                    CH3
 (Kekulé 1873)         (Kanonnikoff 1883)         (Bredt 1893).
```

Die Lage der CO Gruppe zur Methylgruppe, wie sie die Kekulésche Formel zuerst annahm, um den Uebergang in Carvacrol (S. 323) zu erklären, ist in den beiden anderen Formeln dieselbe.

Die Oxydation des Camphers (1) zu Camphersäure (2), Camphansäure (3) und Camphoronsäure (4), sowie die Spaltung der letzteren in Trimethylbernsteinsäure (5), die auch unter den Oxydationsproducten des Camphers (B. **26**, 2337) aufgefunden wurde, stellt das nachfolgende Schema dar:

```
CH2---CH--CH2     CH2---CH--CO2H    CH2---C---CO2H    CO2H  CO2H             CO2H
|      |     |    |      |          |     | \         |      |                |
|(CH3)2C     | -> |(CH3)2C   -----> |(CH3)2C  O  ---> |(CH3)2C   -----> (CH3)2C
|      |     |    |      |          |     |  |        |      |                |
CH2---C-----CO    CH2---C---CO2H    CH2---C---CO      CH2---C--CO2H          CH--CO2H
      |                 |                 |                 |                |
(1)  CH3          (2)  CH3          (3)  CH3          (4)  CH3         (5)   CH3
```

Im Einklang mit dieser Auffassung des Camphers stellt die partielle Synthese desselben durch Destillation von homocamphersaurem Calcium (Ch. Z. 1895, **19**, 1755).

Von dieser Campherformel leiten sich eine neue Formel für Borneol, neue Formeln für Camphen, Pinen und zahlreiche andere Verbindungen ab, die mit dem Campher in genetischen Beziehungen stehen.

Eine neuerdings vorgeschlagene, auf ähnlicher Grundlage beruhende Campherformel findet sich B. **28**, 1079, 2151 entwickelt. Wenig wahrscheintich ist unter anderem die dort gemachte Annahme, dass die Camphoronsäure zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält.

Umwandlungsproducte des Camphers. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Disubstitutionsproducte. α- und β,d-**Chlorcampher**, Schmp. 92° und 100°. α- und β-**Dichlorcampher**, Schmp. 93° und 77°, α- und β-**Bromcampher**, Schmp, 76° und 61°. Mit PCl_5 giebt Campher ein bei 155° schmelzendes Campherdichlorid (A. **196**, 259). Durch Erwärmen von α-Chlorcampher mit rauchender Salpetersäure entstehen α- und β-**Chlornitrocampher**, Schmp. 95° und 98°, die durch Reduction mit Kupfer-Zink α- und β-Nitrocampher geben (B. **22**, R. 266; **23**, R. 115).

Campheroxim $C_{10}H_{16}$:NOH, Schmp. 118°, Sdep. 249° (A. **259**, 331), riecht campherartig; s. a. Bornylamin S. 322. Camphersemicarbazon $C_{10}H_{16}$:N.NH.CO.NH_2, Schmp. 237° (**28**, 2191).

Campholsäure $C_9H_{17}.CO_2H$, Schmp. 95°, entsteht durch Erhitzen von Campher und Natrium in Xylol (B. **28**, R. 376), oder von Camphernatrium auf 288°. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt (B. **27**, R. 752). **Amid**, Schmp. 79°. **Nitril**, Schmp. 72°, Sdep. 218°, giebt durch Reduction Campholamin $C_{10}H_{19}NH_2$, Sdep. 210°, Das Amid giebt mit Brom und Alkalilauge Camphelylisocyanat, Sdep. 201°, aus dem man Camphélamin $C_9H_{17}NH_2$, Schmp. 43°, Sdep. 175°, erhält (B. **26**. R. 21; **27**, R. 126).

α-**Campholensäure** $C_9H_{15}.CO_2H$, Sdep. 260°, spec. Gew. 0,992 (19°), optisch activ, $n_D = 1{,}47125$, entsteht aus ihrem Amid durch Kochen mit alkoholischem Kali. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die α-Campholensäure in eine bei 140° schmelzende Säure $C_{10}H_{18}O_4$, Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$, Schmp. 167°, über (A. **269**, 340), sowie in Pinonsäure (S. 320) und deren Oxydationsproducte (B. **28**, 2173). Durch Kochen am Rückflusskühler zerfällt die Campholensäure in CO_2 und Campholen C_9H_{16} (S. 319). α-Amid Schmp. 130°, entsteht aus dem Nitril mit alkoholischer Kalilauge. Nitril, Sdep. 225°, aus dem Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure.

β-**Campholensäure**, Schmp. 52°, Sdep. 245°, optisch inactiv. Amid, Schmp. 40°. β-Nitril, Sdep. 220°, entsteht durch Erhitzen von Campheroxim mit Jodwasserstoffsäure. Ueber die Oxydation mit MnO_4K s. B. **28**, 2175.

Dihydrocampholenolacton $C_{10}H_{16}O_2$, Schmp. 25—30°, wandelt sich beim Sdep. 260° theilweise in β-Campholensäure um. Es entsteht durch Erhitzen von α- und β-Campholensäure mit Säuren, durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Isoaminocamphers für sich, oder seines Chlorhydrates mit Natriumnitrit. Mit Chromsäure oxydirt giebt es das bei 144° schmelzende Oxydihydrocampholensäurelacton (B. **28**, 2174).

Isoaminocampher $C_{10}H_{17}NO$. Schmp. 39°, Sdep. 255° (769 mm) 152° (65 mm), wird durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf α- und β-Campholensäureamid, sowie auf α- und β-Campholensäurenitril erhalten. Der

Isoaminocampher ist vielleicht das dem Dihydrocampholenolacton entsprechende Lactam.

Campherchinon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, Schmp. 198°, entsteht aus Isonitrosocampher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch salpetrige Säure oder Natriumbisulfit, sowie durch Oxydation von Camphocarbonsäure (B. **27**, 1447). Es gleicht dem Chinon und den α-Diketonen, riecht eigenthümlich süsslich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirt bei 50—60° in goldgelben Nadeln (A. **274**, 71).

Isonitrosocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N.OH\\ \vdots\\ C:O\end{smallmatrix}$, Schmp. 153°, bildet sich durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat auf Campher. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Camphersäureimid (B. **26**, 241), Zink und verdünnte Säuren in Amidocampher (A. **274**, 71).

Campherdioxime, α-Dioxim, Schmp. 181°, β-Dioxim, Schmp. 220°, entstehen aus Isonitrosocampher mit essigsaurem Hydroxylamin. γ-Dioxim, Schmp. 131°, aus Isonitrosocampher mit freiem Hydroxylamin (B. **26**, 243).

Amidocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.NH_2\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, Sdep. 244°, entsteht aus Isonitrosocampher (s. d.) durch Reduction. Paraffinartige Masse, riecht fischartig. Chlorhydrat, Schmp. 224°, wirkt ähnlich aber erheblich schwächer wie Curare. Acetylverbindung, Schmp. 108° (A. **274**, 91).

Azocampher, *Monoketazocampherchinon* $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$ Schmp. 74°, gelbe Krystalle, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampherchlorhydrat erhalten (B. **26**, 1718).

Camphenon $\begin{smallmatrix}CH_2—C\searrow\\ |\quad\quad | \;\; CH\\ |\;(CH_3)_2C\;\; \vdots\\ |\quad\quad |\nearrow CO\\ CH_2—C(CH_3)\end{smallmatrix}$ (?), Schmp. 168—170°, entsteht neben Azocamphenon durch Erhitzen von Azocampher. Es riecht wie Campher. Oxim, Schmp. 132° (B. **27**, R. 590).

Azocamphenon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N.N:C\\ \vdots\quad\quad\vdots\\ CO\quad OC\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$, Schmp. 222° (B. **27**, R. 892).

Camphersäure. Es sind vier optisch active und zwei inactive Camphersäuren bekannt.

d-**Camphersäure**, *gewöhnliche Camphersäure* (Constitution s. S. 325) $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, Schmp. 187°, $[\alpha]_D = +49{,}7°$ in Alkohol, entsteht durch Erhitzen von d-Campher oder Campholsäure mit Salpetersäure (A. **163**, 323) und ist bei der Leichtigkeit ihrer Gewinnung eingehend untersucht. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (A. **226**, 1) geht sie in ihr Anhydrid, Schmp. 221°, Sdep. 270°. Die Säure ist rechtsdrehend.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht die Camphersäure in Camphansäure und in Isopropylbernsteinsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure in Camphoronsäure und Dinitrocapronsäure $\begin{smallmatrix}(CH_3)_2C.CO_2H\\ CH_3.C(NO_2)_2\end{smallmatrix}$, mit Chromsäure in Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure, mit Brom und Wasser in Camphansäure (s. u.) über. Durch Destillation von camphersaurem Calcium entsteht **Campherphoron** $\begin{smallmatrix}CH_2—C{=}C(CH_3)_2\\ \vdots\\ CH_2—CH(CH_3).CO\end{smallmatrix}$, Sdep. 195—200°,

das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α-Methylglutarsäure giebt (B. **26**, 3053).

Die α-Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, die einen, *Allo-Ester*, entstehen durch theilweise Verseifung der neutralen Ester, die anderen, *Ortho-Ester*, durch theilweise Esterification der Säuren (B. **26**, 289). Elektrolyse der Estersäuren s. B. **26**, 600, R. 87, 614, 688.

Dichlorid $C_8H_{14}<^{CCl_2}_{CO}>O$, Sdep. 140° (15 mm) (B. **23**, R. 229).

Diamid $C_8H_{14}C_2O_2(NH_2)_2$, Schmp. 197°. Kaliumhypobromid giebt $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmp. 235° (B. **27**, R. 894). **Aminsäure** (B. **27**, 917).

Imid $C_8H_{14}C_2O_2NH$, Schmp. 248°, Sdep. 300°, entsteht auch aus Isonitrosocampher (B. **26**, 58. 242; A. **257**, 308).

Methylimid $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>NCH_3$, Schmp. 40—42°, aus Camphersäureimidsilber und Jodmethyl und aus dem Methylisoimid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Methylisoimid $C_8H_{14}<^{C=N.CH_3}_{CO}>O$ Schmp. 134°, aus Camphermethylaminsäure mit Acetylchlorid oder PCl_3 (B. **26**, R. 688).

Campherylhydroxylamin $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N.OH$, Schmp. 225° (B. **27**, R. 893).

l-**Camphersäure** entsteht durch Oxydation von Matricariacampher, gleicht bis auf das Drehungsvermögen in jeder Hinsicht der d-Camphersäure.

[d+l]-**Camphersäure**, *Paracamphersäure,* Schmp. 204°, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen aequimolekularer Mengen d- und l-Camphersäure (B. **23**, R. 229).

d-**Isocamphersäure**, d-*cistrans-Camphersäure*, Schmp. 171°, $[\alpha]_D = +48°$; durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser oder besser mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure wird zum Theil r e c h t s d r e h e n d e sog. Isocamphersäure erhalten, sie bildet k e i n eigenes Anhydrid, lässt sich daher mittelst Acetylchlorid leicht von der l-Camphersäure trennen.

l-**Isocamphersäure**, $[\alpha]_D = -48°$, entsteht ebenso aus d-Camphersäure, sowie aus d-Camphersäurechlorid,

[d+l]-**Isocamphersäure**, Schmp. 191°, wird durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure erhalten. Durch Erhitzen der Isocamphersäuren werden die entsprechenden Camphersäureanhydride gebildet (B. **27**, 2001).

Bromcamphersäureanhydrid (Constitution s. Camphansäure) $C_{10}H_{11}BrO_3$, Schmp. 215°.

Camphansäure

```
CH2——C———CO2H
|     |  \
| (CH3)2C   O
|     |     |
CH2——C(CH3)CO
```

Schmp. 201°, entsteht aus Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Wasser. Sie wird durch Salpetersäure zu Camphoronsäure oxydirt. Durch Destillation zerfällt die Camphansäure in Campholacton und Lauronolsäure unter Abspaltung von CO_2 (A. **227**, 1).

Lauronolsäure $C_8H_{13}.CO_2H$, farbloses Oel, entsteht auch aus Bromcamphersäureanhydrid mit Soda, lagert sich beim Stehen oder Kochen in salzsaurer Lösung in **Campholacton** $C_8H_{14}<^{CO}_{O}$, Schmp. 50° (A. **227**, 5) um.

Isolauronolsäure $C_8H_{13}.CO_2H$, Schmp. 134°, entsteht aus Sulfoamphylsäure bei 200°.

Sulfocamphylsäure, *Sulfocamphersäure* $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$, Schmp. 160—165°, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher-

säure. Beim Erhitzen geht sie in Isolauronolsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Sulfoisopropylbernsteinsäure und in Dimethylmalonsäure über (B. **26**, 2044).

Camphoronsäure, *αβ-Trimethyltricarballylsäure* wurde früher bereits beschrieben (I, 499) und (S. 325) ihre Bedeutung für die Erkenntniss der Constitution des Camphers auseinandergesetzt. Ergänzend sei hier bemerkt, dass die Camphoronsäure beim Behandeln mit Brom zwei isomere Oxycamphoronsäuren liefert, die sich mittelst der Baryumsalze trennen lassen.

α-Oxycamphoronsäure, *Camphoransäure* $(CO_2H)_2C_6H_{10}{<}^{CO}_{O} + H_2O$, Schmp. 209⁰. **β-Oxycamphoronsäure** $(CO_2H)_3C_6H_{10}.OH$, Schmp. 248⁰. Beide Säuren verwandeln sich beim Erhitzen in **Camphoransäureanhydrid** $O{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_{14}{<}^{CO}_{O}$, Schmp. 137⁰, das mit Wasser in Camphoransäure übergeht.

Oxymethylencampher $C_8H_{14}{<}^{C=CH.OH}_{CO}$, Schmp. 77⁰, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat und Ameisenester auf Campher (A. **281**, 306). Durch Hydroxylamin geht der Oxymethylencampher in das Oxim des Formylcamphers und in Cyancampher über.

Chlormethylencampher $C_8H_{14}{<}^{C=CHCl}_{CO}$, Sdep. 119⁰ (16 mm), aus Oxymethylencampher mit PCl_3.

Anhydrid des Oxymethylencamphers $[(C_8H_{14}CO)=CH]_2O$, Schmp. 188⁰, aus dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers und dem Chlormethylcampher.

Methyläther $(C_{10}H_{14}O)=CHOCH_3$, Schmp. 40⁰, Sdep. 262⁰, 1) aus Oxymethylencampher, Natriummethylat und Jodmethyl, 2) aus Chlormethylencampher und Natriummethylat, 3) aus Oxymethylencampher, Methylalkohol und Salzsäure.

Acetat $(C_{10}H_{14}O)=CH.O.CO\,CH_3$, Schmp. 63⁰, Sdep. 290—293⁰, aus Oxymethylencampher und Essigsäureanhydrid.

Cyanhydrin des Oxymethylencamphers $C_8H_{14}{<}^{CH.CH(OH)CN}_{CO}$, Schmp. 122⁰, aus Oxymethylencampher, Eisessig und Cyankalium.

Cyanmethylencampher $C_8H_{14}{<}^{C=CHCN}_{CO}$, Schmp. 46⁰, Sdep. 280⁰, entsteht aus dem Cyanhydrin des Oxymethylencamphers durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Geht mit Salzsäure in Eisessiglösung auf 120⁰ erhitzt über in

Camphermethylencarbonsäure $C_8H_{14}{<}^{C=CH.CO_2H}_{CO}$, Schmp. 101⁰.

d-**Camphocarbonsäure** $C_8H_{14}{<}^{CH.CO_2H}_{CO}$ schmilzt bei 128⁰ unter CO_2-Entwicklung. Sie entsteht aus Natriumcampher und Kohlensäure (B. **24**, 3382). Ihre Ester geben Natriumverbindungen, aus denen beim Erhitzen mit Halogenalkylen: Alkylcamphocarbonsäureester entstehen, deren Säuren unter CO_2-Entwicklung beim Erhitzen zerfallen in Alkylcampher.

d-**Cyancampher** $C_8H_{14}{<}^{CH.CN}_{CO}$, Schmp. 127⁰, entsteht beim Einleiten von Cyan in Natriumcampher und durch Erwärmen einer Lösung von Natriumoxymethylencampher mit Hydroxylaminchlorhydrat (A. **281**, 349). Mit Alkalien geht er in Natriumcyancampher über, mit Halogenalkylen in Alkylcyancampher.

d-**Homocamphersäure**, *Hydroxycamphocarbonsre*

```
CH2——CH — CH2CO2H
|      |
|  (CH3)2:C
|      |
CH2——C(CH3)—CO2H
```

Schmp. 234°, entsteht durch Kochen von Cyancampher mit wässeriger Kalilauge. Bei der Destillation des Calciumsalzes im CO_2-Strom bildet sich d-Campher.

d-Hydrocampherylessigsäure $C_8H_{14}<^{CH_2.CH_2CO_2H}_{CO_2H}$, Schmp. 142°, entsteht durch Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure (A. **257**, 303).

d-Hydrocampherylmalonsäure $C_8H_{14}<^{CH_2.CH(CO_2H)_2}_{CO_2H}$, Schmp. 178°, wird durch Reduction des Campherylmalonsäureesters erhalten (A. **257**, 301).

d-Campherylmalonsäureester $C_8H_{14}<^{C=C(CO_2C_2H_5)_2}_{CO}>O$ Schmp. 82°, Sdep. 274° (40 mm), entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphersäurechlorid.

Fenchon $\begin{array}{l} CH_2—CH—CHCH_3 \\ |\;(CH_3)_2C\;\;| \\ CH_2—CH—CO \end{array}$ (?), Schmp. +5°, Sdep. 192—194°, spec. Gew. = 0,9465 (19°), n_D = 1,46306, ist in 2 isomeren Modificationen bekannt und das dem Campher im Verhalten ähnlichste Keton aller bekannten Ketonabkömmlinge der Terpene. **d-Fenchon**, $[\alpha]_D = +71,70°$, ist 1890 von Wallach und Hartmann im Fenchelöl, **l-Fenchon**, $[\alpha]_D = -66,94°$, von Wallach 1892 neben Pinen und Thujon oder Tanaceton im Thujaoel aufgefunden worden. Es ist gegen concentrirte Salpetersäure sehr beständig. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Reduction geht es in d- und l-Fenchylalkohol (S. 321) und in Tetrahydrofenchen (S. 321) über. Unter den Bedingungen, unter denen sich aus Campher p-Cymol bildet, entsteht aus Fenchen m-Cymol, z. B. beim Erhitzen mit P_2O_5. Das Fenchon bildet keine Oxymethylenverbindung.

Fenchonoxim $C_{10}H_{16}$:NOH, Schmp. 161°, Sdep. 240°, $[\alpha]_D = +65,94°$.

Fencholensäure $C_9H_{15}.CO_2H$, Sdep. 260°, spec. Gew. 1,0045, n_D = 1,4766, entsteht aus ihrem Amid (*α-Isofenchonoxim*) und ihrem Nitril (Fenchonoximanhydrid) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Mit HJ reducirt geht sie in Dihydrofencholen C_9H_{18}, Sdep. 140°, spec. Gew. 0,79 (20°), n_D =1,43146. Amid (*α-Isofenchonoxim*), Schmp. 113°, entsteht aus dem Nitril mit alkohol. Kali. Nitril (*Fenchonoximanhydrid*), Sdep. 217°, spec. Gew. 0,898 (20°), n_D =1,46108, $[\alpha]_D = +43,31°$, entsteht bei gelindem Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure.

β-Isofenchonoxim $C_{10}H_{17}NO$, Schmp. 137°, entsteht aus *α-Isofenchonoxim* durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein basischer Körper, vielleicht ein Lactam.

Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensecreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in ätherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge

verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 320) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ (B. **26**, R. 697) (Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139^0 (147^0) schmilzt. Durch Oxydation bildet die Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält Pimarsäure $C_{20}O_{30}O_2$, welche bei 210^0 schmilzt, der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Neueren Untersuchungen nach besteht die Pimarsäure aus 3 isomeren Säuren (B. **19**, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigut, Euphorbium, Asafoetida, ferner Kautschuck und Guttapercha.

Kautschuck ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocineen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird er aus Siphonia elastica, in Indien aus Ficus elastica u. a. Ficusarten Kautschuck bereitet. Der gereinigte Kautschuck ist nach der Formel (C_5H_8) zusammengesetzt. Bei der Destillation liefert er Isopren C_5H_8 (I, 93, 564), das sich wieder freiwillig zu Kautschuck polymerisirt, und Dipenten.

Der Kautschuck vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von S_2Cl_2 und CS_2 behandelt (B. **27**, R. 204). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuck, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Tolyl-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1) die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar miteinander verbunden sind:

$C_6H_5.C_6H_5$	$C_6H_5.C_6H_4CH_3$	$C_6H_4(C_6H_5)_2$	$C_6H_3(C_6H_5)_3$
Diphenyl	Phenyltoluylen	Diphenylbenzole	Triphenylbenzole.

2) Die Polyphenylparaffine, -olefine, -acetylene, bei denen die Benzolreste durch Reste von Fettkohlenwasserstoffen zusammengehalten werden:

$C_6H_5 \searrow CH_2$ / $C_6H_5 \nearrow$	$(C_6H_5)_3.CH$	$C_6H_5.CH_2$ / $C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH$ ‖ $C_6H_5.CH$	$C_6H_5.C$ ⦀ $C_6H_5.C$	u. a. m.
Diphenylmethan	Triphenylmethan	Dibenzyl	Stilben	Tolan.	

An diese Gruppen reihen sich B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen.

I. Phenylbenzolgruppe.

1. Diphenylgruppe. Der Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Diphenyl oder Phenylbenzol.

Diphenyl, *Phenylbenzol, Biphenyl* $C_6H_5.C_6H_5$, Schmp. 71°, Sdep. 254°, findet sich in geringer Menge im Steinkohlentheer. Es entsteht 1) aus Benzol beim Leiten durch glühende Röhren (Berthelot, Z. f. Ch. 1866, 707; B. **9**, 547; A. **230**, 5), 2) aus Brombenzol in Aether oder Benzol mit Natrium (Fittig, A. **121**, 363), 3) aus Diazobenzolchlorid a) mit Benzol mit Aluminiumchlorid, b) mit $SnCl_2$, c) aus Diazobenzolsulfat mit Alkohol und Cu-Pulver, d) aus Diazobenzolsulfat und erwärmten Benzol (B. **23**, 1226; **26**, 1997).

Durch CrO_3 wird es in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt, mit Natrium in Amylalkohol zu Tetrahydrodiphenyl $C_{12}H_{14}$, Sdep. 245° reducirt, dessen Dibromid durch alkohol. Kali in Dihyrodiphenyl $C_{12}H_{12}$, Sdep. 248°, umgewandelt (B. **21**, 846). Mit Methylenchlorid und Aluminichlorid entsteht aus Diphenyl: Fluoren (B. **19**, R. 672).

Alkylirte Diphenyle wurden erhalten: 1) aus ihren Amidoverbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (B. **17**, 468, **21**, 1096); 2) aus gebromten Alkylbenzolen mit Natrium (B. **4**, 396); 3) aus Diphenyl, Chloralkyl oder Aethyleu und Aluminiumchlorid (B. **20**, R. 218); 4) aus einkernigen aromatischen Diazochloriden, s. S. 91. Die Stellung der Alkylreste wird durch Oxydation ermittelt, wenn sie nicht durch die Constitution des Generatoren gegeben ist.

m-Phenyltolyl, m-*Methyldiphenyl*		Sdep. 272—277°.
p-Phenyltolyl (B. **26**, 1996)	Schmp. +3°	„ 263—267°.
m-Aethyldiphenyl		„ 283°.
m_2-Ditolyl, m,m-*Dimethyldiphenyl* (B. **25**, 1032)		„ 286°.
o,m-Ditolyl		„ 286°.
p_2-Ditolyl	Schmp. 121°,	unzersetzt flüchtig.

Substitutionsproducte des Diphenyls. Von jedem Monosubstitutionsproduct des Diphenyls lässt die Theorie drei Isomere voraussehen. Cl, Br, NO_2, SO_3H treten vorzugsweise in p-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolreste. Neben den p- und p_2-Derivaten entstehen o- und o,p-Derivate. Die p_2-Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten, wie z. B. p-Brom-p-Nitrodiphenyl geben bei der Oxydation sowohl p-Brom als p-Nitrobenzoësäure (s. Benzidin). Auch aus den Amidodiphenylen, besonders dem Benzidin oder p_2-Diamidodiphenyl und aus den

Diphenylsulfosäuren kann man ganz wie bei den entsprechenden Benzolderivaten zahlreiche Abkömmlinge des Diphenyls bereiten.

Bemerkenswerth ist, dass o-Disubstitutionsproducte bekannt sind, bei denen ein zweiwerthiges Atom, O und S, oder eine zweiwerthige Atomgruppe: NH (CH_2, CO) zwei in o-Stellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Von den Hauptvertretern solcher Diphenylenverbindungen:

$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle O$	$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle S$	$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle NH$	$\left(\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle CH_2\right)$	$\left(\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle CO\right)$
Diphenylenoxyd	Diphenylensulfid	Carbazol	Fluoren	Fluorenon.

werden die drei ersteren im Anschluss an Furfuran, Thiophen und Pyrrol bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt. Sie entstehen durch Pyroreaction aus Phenyläther, Phenylsulfid und Diphenylamin. *Die Pyrocondensation solcher Diphenylverbindungen zu Diphenylenverbindungen tritt in Di-o-Stellung ein.*

Halogendiphenyle. o- und p-**Chlordiphenyl**, Schmp. 34°, Sdep. 267°, und Schmp. 75°, Sdep. 282°. o- und p-**Bromdiphenyl** flüssig, Sdep. 297°, und Schmp. 89°, Sdep, 310°. p_2-**Dichlor-**, p_2-**Dibrom-** und p_2-**Dijoddiphenyl**, Schmp. 148°, Sdep. 315°; Schmp. 164°, Sdep. 357°, und Schmp. 202° (A. **207**, 333).

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ schmilzt noch nicht bei 270°. Es entsteht häufig bei Perchlorirungsreactionen (B. **16**, 2881).

Nitrodiphenyle. Durch Nitrirung von Diphenyl werden o-, p-Nitro- sowie p_2- und o,p-Dinitrodiphenyl erhalten. o_2- und m_2-Dinitrodiphenyl gewinnt man vom Benzidin (B. **20**, 1028) ausgehend. o- und p-**Nitrodiphenyl**, Schmp. 37°, Sdep. 320°, und Schmp. 113°, Sdep. 340°.

o_2-, m_2-, p_2- und o,p-**Dinitrodiphenyl** schmelzen bei 124°, 197°, 233° und 93°. p-**Brom-p-nitrodiphenyl**, Schmp. 173° (A. **174**, 218).

Amidodiphenyle und **Amidoditolyle** kann man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen bereiten. Von hervorragender technischer Bedeutung ist die Bildung von p_2-Diamidodiphenyl durch Umlagerung des mit ihm isomeren Hydrazobenzols (S. 103), da das p_2-Diamidodiphenyl oder Benzidin ein Ausgangsmaterial zur Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ist, also von Farbstoffen, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar ohne Hülfe von Beizen verbinden.

o-**Amidodiphenyl**, Schmp. 45°, entsteht auch aus o-Phenylbenzoësäureamid mit Brom und Aetznatron (A. **279**, 266; B. **25**, 1974). Es giebt beim Leiten über erhitzten Kalk: *Carbazol.* p-**Amidodiphenyl**, *Xenylamin*, Schmp. 51°, Sdep. 322° (A. **260**, 233).

o_2-**Diamidodiphenyl**, Schmp. 81°, und m_2-**Diamidodiphenyl** wurden durch Reduction von o_2- und m_2-Dinitrodiphenyl erhalten. Erhitzt man o_2-Diamidodiphenyl mit conc. Schwefelsäure, so geht es in *Carbazol* über. Sein Tetrazochlorid liefert mit Kaliumsulfhydrat: *Carbazol*, beim Erwärmen der wässerigen Lösung: *Diphenylenoxyd* (B. **26**, 1703).

Benzidin, p_2-*Diamidodiphenyl*, Schmp. 122° (1845 Zinin), entsteht durch Reduction von p_2-Dinitro- und p_2-Nitroamidodiphenyl. Technisch gewinnt man es durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung, wobei das zunächst gebildete Hydrazobenzol in Benzidin

und in Diphenylin oder o,p-Diamidodiphenyl übergeht, eine merkwürdige Reaction, die schon bei dem Hydrazobenzol (S. 103) erörtert wurde (A. **207**, 330).

Mit Hülfe des in Wasser fast unlöslichen Sulfates lässt sich das Benzidin von Diphenylin trennen. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure treten eine oder zwei NO_2 Gruppen in m-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins. Es entsteht o-Nitro-p_2-diamidobiphenyl und o_2-Dinitro-p_2-diamidodiphenyl (B. **23**, 794). Nitrirt man Diacetbenzidin, so entsteht m_2-Dinitro-p_2-diacetamidodiphenyl. Aus beiden Nitroverbindungen werden durch Beseitigung der Amidogruppen o_2- und m_2-Dinitrodiphenyl (s. o.) erhalten.

Constitution. Die p-Stellung beider Amidogruppen des Benzidins (1) folgt aus der Oxydation des p_2-Bromnitrodiphenyl zu p-Brom- und p-Nitrobenzoësäure (5, 6), denn das Benzidin (1) entsteht aus dem p_2-Dinitrodiphenyl (2), das sich in p_2-Amidonitrodiphenyl (3) und p_2-Bromnitrodiphenyl (4) umwandeln lässt (Gustav Schultz, A. **174**, 227):

$$\underset{(1)}{\begin{matrix}C_6H_4[4]NH_2\\ C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}} \longleftarrow \underset{(2)}{\begin{matrix}C_6H_4[4]NO_2\\ C_6H_4[4]NO_2\end{matrix}} \longrightarrow \underset{(3)}{\begin{matrix}C_6H_4[4]NO_2\\ C_2H_4[4]NH_2\end{matrix}} \longrightarrow \underset{(4)}{\begin{matrix}C_6H_4[4]NO_2\\ C_6H_4[4]Br\end{matrix}} \left\{\begin{matrix}\longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4[4]NO_2\\ CO_2H\end{matrix}\ (5)\\ \longrightarrow \begin{matrix}CO_2H\\ C_6H_4[4]Br\end{matrix}\ (6)\end{matrix}\right.$$

Die Constitution des Benzidins bildet die Grundlage für einen der Beweise für die Constitution der Diphensäure (S. 336), also auch des mit dem Anthracen isomeren Phenanthrens.

Benzidinsulfat, silberglänzende, kleine Schuppen; Darstellung s. B. **26**, R. 321. Es geht mit conc. SO_4H_2 erhitzt in Benzidinsulfon (s. d.) über (B. **22**, 2467). **Diacetbenzidin**, Schmp. 317°. **Thionylbenzidin** $(C_6H_4.NSO)_2$ (B. **24**, 753).

o,p-**Diamidodiphenyl**, *Diphenylin*, Schmp. 45°, Sdep: 362°. Bildung s. Benzidin (A. **207**, 348; B. **22**, 3011). o,p_2-**Triamidodiphenyl**, m-*Amidobenzidin* (B. **23**, 797). o_2,p_2-**Tetraamidodiphenyl**, m_2-*Diamidobenzidin*, Schmp. 165°, entsteht aus o_2-Dinitro-p_2-diamidodiphenyl (s. Benzidin) und geht durch Abspaltung von NH_3 in p_2-Diamidocarbazol über.

Di-p-phenylendiamin $(NH_2)_2[2,5]C_6H_3.C_6H_3[2,5](NH_2)_2$, Schmp. 168°, geht mit Salzsäure auf 180° erhitzt in 5_2-Diamidocarbazol über (B. **25**, 131).

p_2-**Nitroamidodiphenyl**, Schmp. 198°, aus p_2-Dinitrodiphenyl.

o-**Nitro**-p_2-**diamidodiphenyl**, m-*Nitrobenzidin*, Schmp. 143° (B. **23**, 796), s. Benzidin.

o_2-**Dinitro**-p_2-**diamidodiphenyl**, m-*Dinitrobenzidin*, Schmp. 214° (B. **23**, 795). 3_2-**Dinitro**-4_2-**diacetamidodiphenyl** schmilzt oberhalb 300° und giebt mit Kalilauge: 3_2-**Dinitro**-4_2-**diamidodiphenyl**, o-*Dinitrobenzidin*, Schmp. 220° (B. **5**, 237; **20**, 1024). 5_2-**Dinitro**-2_2-**diamidodiphenyl** (B. **25**, 128).

Amidoverbindungen von Methyldiphenylen. p_2-**Diamidophenyl-m-tolyl**, o-*Methylbenzidin* $NH_2C_6H_4.C_6H_3(CH_3)NH_2$, Schmp. 90°, wurde von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol ausgehend erhalten (B. **23**, 3222).

o-**Tolidin**, p_2-**Diamido**-m_2-**dimethyldiphenyl**, Schmp. 128° (B. **20**, 2017; **23**, 3252), aus o-Hydrazotoluol (S. 103).

m-**Tolidin**, p_2-**Diamido**-o_2-**dimethyldiphenyl**, Schmp. 109°, aus m-Hydrazotoluol (S. 103), daneben entsteht das isomere Ditolylin (B. **23**, 3252).

Während o- und m-Hydrazotoluol die *Benzidinumlagerung* mit Säuren erleiden, findet unter diesen Bedingungen bei p-Hydrazotoluol die *Semidinumlagerung* statt (S. 104).

Benzidinazofarbstoffe. Das Benzidin liefert Azofarbstoffe, Umsetzungsproducte des Diazochlorides aus Benzidin mit Amidosulfosäuren, Phenolcarbonsäuren und Phenolsulfosäuren, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar verbinden (Griess, B. **22**, 2469). Man stellt die betreffenden Farbstoffe in Form ihrer Natriumsalze dar, indem man die wässerige Lösung des Tetrazochlorides in die wässerige Lösung von 2 Mol. des Natriumsalzes des anderen Paarlings einfliessen lässt und die freiwerdende Salzsäure mit Natriumcarbonat, Natriumacetat oder Ammoniak neutralisirt:

$$\begin{matrix} C_6H_4.N{:}N.Cl \\ \dot{} \\ C_6H_4.N{:}N.Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4(OH)CO_2Na \\ C_6H_4(OH)CO_2Na \end{matrix} + CO_3Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na \\ \dot{} \\ C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na \end{matrix} + 2HCl + CO_2 + H_2O.$$

Man kann auch schrittweise die Natriumsalze zweier verschiedener Paarlinge mit dem Tetrazochlorid in Reaction bringen und so gemischte Tetrazofarbstoffe bereiten (B. **19**, 1697, 1755; **20**, R. 273; **21**, R. 71).

Als Vertreter der Benzidinfarbstoffe seien erwähnt:

Chrysamin, *Flavophenin* $\begin{matrix} C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na \\ \dot{} \\ C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na \end{matrix}$, aus Biphenyltetrazochlorid und salicylsaurem Natrium (Gleichung s. o.) (B. **22**, 2459).

Congogelb $\begin{matrix} C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(NH_2).SO_3Na \\ \dot{} \\ C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OH \end{matrix}$, aus Biphenyltetrazochlorid und Phenol und Sulfanilsäure. Beides gelbe Baumwollfarbstoffe.

Der erste in den Handel gebrachte rothe Farbstoff ist das „*Congo*", der aus Biphenyltetrazochlorid und naphtionsaurem Natrium entsteht und später bei den Naphtalinazofarbstoffen aufgeführt wird. Besonders werthvoll erwiesen sich die β-Naphtylaminsulfosäuren für die Bereitung substantiver Baumwollfarben.

Aehnliche substantive Farbstoffe, wie Benzidin, geben nicht nur p_2-Amidomethyldiphenyl, o-Methylbenzidin, o- und m-Tolidin, sondern auch p_2-*Diamidostilben* (B. **21**, R. 383), *Dianisidin* (S. 335), *Thio*-p-*toluidin* (S. 146), *Thiobenzidin*, *Thiotolidin* (B. **20**, R. 272).

Von den *substituirten* Benzidinen: Nitro- und Sulfobenzidinen, Tolidinen gilt *als Regel*, dass die in der Metastellung zur Amidgruppe substituirten: *inactive oder nur sehr geschwächte substantive* Azofarbstoffe geben; eine Ausnahme bilden *Diamidodiphenylenoxyd* (B. **23**, R. 442), *Benzidinsulfon* (s. d.) und *Diamidocarbazol* (s. d.), welche eine dritte ringförmige Kette enthalten (B. **23**, 3252, 3268; **24**, 1958).

Bemerkenswerth ist, dass das Benzidinchlorhydrat selbst sich mit der Baumwolle verbindet, die Baumwolle beizt. Man ist demnach in der Lage, die Benzidinfarbstoffe auf der Faser zu erzeugen (B. **19**, 2014).

Die halbseitige Diazotirung des Benzidins wird durch Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die wässerige Lösung eines Benzidinsalzes erreicht (B. **27**, 2627).

p-Hydrazinobiphenyl $C_6H_5.C_6H_4[4]NH.NH_2$ (B. **27**, 3105).

Biphenylsulfosäuren. Beim Erwärmen von Biphenyl mit Schwefelsäure entsteht zunächst **Biphenyl-p-sulfosäure**, Chlorid, Schmp. 115°, Amid, Schmp. 229°, dann **Biphenyl-p_2-disulfosäure**, Schmp. 72°, Chlorid, Schmp. 203° (B. **13**, 288). Erhitzt man das biphenyl-p-sulfosaure Kalium, so verwandelt es sich in Biphenyl und biphenyl-p_2-disulfosaures Kalium. **Biphenyl-o_2-disulfosäure** entsteht aus Benzidin-o_2-disulfosäure (A. **261**, 310).

Benzidinsulfosäuren: **4_2-Diamido-biphenyl-2_2-disulfosäure** entsteht aus m-Hydrazobenzolsulfosäure (A. **261**, 310; **268**, 130), giebt beim Schmelzen mit Kali: 4_2-Diamidodiphenylenoxyd.

4_2-Diamido-biphenyl-3_2-disulfosäure entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 210° (B. **22**, 2466).

o-Tolidindisulfosäure, 4_2-*Diamido*-5_2-*dimethylbiphenyl*-2_2-*disulfosre* (A. **270**, 359).

4_2-Dihydrazino-biphenyl-2_2-disulfosäure $\left(C_6H_3<^{N_2H_3}_{SO_3H}\right)_2$ s. A. **261**, 323.

Oxybiphenyle entstehen nach ähnlichen Methoden aus Biphenylderivaten, wie die Phenole selbst aus Benzolderivaten, aber auch durch Oxydation von einkernigen Phenolen, beim Schmelzen mit Kalihydrat (B. **27**, 2107).

Monoxybiphenyle. **p-Oxybiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4[4]OH$, Schmp. 165°, Sdep. 306°, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenol (B. **23**, 3708).

Dioxybiphenyle. **o_2-Dioxybiphenyl**, o_2-*Biphenol*, Schmp. 98°, entsteht aus Fluoren (s. d.) mit Kali bei 400° und aus Biphenyl-o_2-disulfosäure (A. **261**, 332). **m-Biphenol**, Schmp. 123,5°, aus *o-Dianisidin* und aus m_2-Diamidobiphenyl (B. **27**, 2107). **p_2-Biphenol**, Schmp. 272°, aus Benzidin, Biphenyl-p_2-disulfosäure und aus Phenol mit MnO_4K (B. **25**, R. 335). **o,p-Biphenol**, Schmp. 160°, aus Diphenylin.

Tetraoxybiphenyle. **Bibrenzcatechin** $(HO)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$, Schmp. 84°, **Biresorcin**, Schmp. 310°, **Bihydrochinon**, Schmp. 237°, entstehen aus den drei Dioxybenzolen beim Schmelzen mit Natron (B. **11**, 1336; **12**, 503; **18**, R. 23).

Hexaoxybiphenyle. Ein Derivat eines Hexaoxybiphenyls ist das Hydrocoerulignon, zu dem sich das Coerulignon oder Cedriret wie Chinon zu Hydrochinon verhält.

Coerulignon $O_2:C_{12}H_6(OCH_3)_4$ scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 153) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:

$$2(CH_3O)_2.C_6H_3.OH \xrightarrow{-4H} \begin{matrix}(CH_3O)_2:C_6H_2O \\ (CH_3O)_2:C_6H_2O\end{matrix}$$

Das Coerulignon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden.

Das **Hydrocoerulignon** $C_{16}H_{18}O_6$ schmilzt bei 190° und destillirt fast unzersetzt. Mit conc. Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Methylchlorid und **Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6$ (B. **11**, 797).

Amidooxybiphenyle entstehen aus Oxybiphenylen (B. **22**, 335) und aus Alkyläthern von Oxyazoverbindungen mit freien p-Stellungen (B. **23**, 3256). Für die Theerfarbentechnik ist das **o-Dianisidin** oder **4_2-Diamido-3_2-dimethoxybiphenyl** und das **Aethoxybenzidin** aus o-Nitroanisol werthvoll, welche mit Amidonaphtalinsulfosäure, Naphtolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäuren violette, blaue und schwarze substantive Baumwollfarben liefern: *Azoviolett*, *Benzazurin*, *Diaminschwarz* u. a. m. (B. **22**. R. 372; **24**, R, 55, 56 u. a. m.).

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen aus Diphenylabkömmlingen nach ähnlichen Reactionen, wie die Benzolcarbonsäuren aus Benzolderivaten. Sie beanspruchen eine ähnliche Bedeutung für die Ermittelung der Constitution von Diphenylverbindungen wie die Benzolcarbonsäuren für die Benzolderivate.

Diphenylmonocarbonsäuren. Die drei denkbaren sind bekannt: o-**Phenylbenzoësäure** $C_6H_5.C_6H_4$[2]CO_2H, Schmp. 111°, entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (A. **166**, 374). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (J. pr. Ch. [2] **28**, 305), aus o-Amido- und aus o-Methyldiphenyl. Behandelt man die Säure mit PCl_5, oder erhitzt man sie mit Schwefelsäure auf 100°, oder mit Kalk auf höhere Temperaturen, so geht sie in Diphenylenketon über (A. **266**, 142; **279**, 259). m-**Phenylbenzoësäure**, Schmp. 160°, entsteht durch Oxydation von m-Methylbiphenyl, von Isodiphenylbenzol (s. d.) und durch Reduction von Brom-m-phenylbenzoësäure (B. **27**, 3390).

p-**Phenylbenzoësäure**, Schmp. 218°, wird aus p-Methylbiphenyl, aus p-Diphenylbenzol, aus biphenylsulfosaurem Natrium (A. **282**, 143), aus p-Amidodiphenyl und beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhalten. Durch Reduction geht sie in die bei 202° schmelzende p-**Phenylhexahydrobenzoësäure** $C_6H_5C_6H_{10}$[4]CO_2H über, die sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in die bei 113° schmelzende **Phenylisohexahydrobenzoësäure** umlagert (A. **282**, 139).

Oxybiphenylcarbonsäuren. Die im Nachfolgenden aufgeführten Säuren sind sämmtlich Abkömmlinge der o-Phenylbenzoësäure.

6-**Phenylsalicylsäure** C_6H_5[6]C_6H_3[2]$(OH)CO_2H$, Schmp. 159°, entsteht beim Schmelzen ven 3-Oxydiphenylenketon und Kalihydrat (B. **28**, 112).

2-**Phenyl-m-oxybenzoësäure** C_6H_5[2]C_6H_3[3]$(OH)CO_2H$, Schmp. 154°, wird neben [*Biphenylmethylolid*] als Hauptproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon mit Kalihydrat erhalten (A. **284**, 307).

o-**Oxyphenyl-o-benzoësäure** ist nur in Form ihres Lactons, des [*Biphenylmethylolids*] $\begin{matrix}C_6H_4[2]CO\\ \vdots\\ C_6H_4[2]O\end{matrix}$, Schmp. 92,5°. bekannt, das sich als Nebenproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon oder o-Oxyfluorenon mit Kalihydrat, in kleiner Menge durch Einwirkung von $POCl_3$ auf salicylsaures Natrium und durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure bildet (A. **284**, 316). Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Phenanthridon $\begin{matrix}C_6H_4[2]CO\\ \vdots\\ C_6H_4[2]NH\end{matrix}$, Schmp. 293° (s. d.), aus Diphenaminsäure (A. **276**, 245) mit Brom und Alkalilauge.

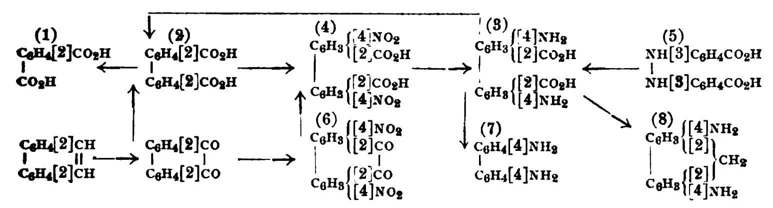
p-**Oxyphenyl-o-benzoësäure** HO[4]C_6H_4[1]C_6H_4[2]CO_2H, Schmp. 206°, entsteht neben [*Biphenylmethylolid*] und Phenyläthersalicylsäure durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure (A. **286**, 323).

Biphenyldicarbonsäuren enthalten entweder die $2CO_2H$ mit demselben oder mit verschiedenen Benzolresten verbunden. Die wichtigste Biphenyldicarbonsäure ist die *Diphensäure*.

[5]-**Phenylisophtalsäure** C_6H_5[5]C_6H_3[1,3]$(CO_2H)_2$ schmilzt oberhalb 310°, entsteht durch Kochen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Barytwasser (B. **24**, 1750).

Diphensäure, o_2-*Biphenyldicarbonsre* CO_2H[2]$C_6H_4.C_6H_4$[2]CO_2H, Schmp. 229°. Sie entsteht durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus ihrer Constitution folgt die Constitution des Phenanthrens. Die Constitution

der Diphensäure (2) folgt aus ihrer Oxydation zu o-Phtalsäure (1) (Anschütz und Japp, B. **11**, 211) mit MnO_4K und ihrer Bildung durch Entamidirung der p_2-Diamido-diphenyl-o_2-dicarbonsäure (3), die aus p_2-Dinitrodiphensäure (4) einerseits und durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure (5) andrerseits entsteht (G. Schultz, A. **204**, 95):



In den Kreis dieser Reactionen gehört noch die Bildung der p_2-Dinitrodiphensäure durch Oxydation von p_2-Dinitrophenanthrenchinon (6) und die Umwandlung von Diamidodiphensäure in Benzidin (7), dessen Constitution früher entwickelt wurde (S. 333), und in p_2-Diamidofluoren (8).

Behandelt man Diphensäure mit conc. SO_4H_2, so geht sie in die Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) über. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt liefert sie **Diphensäureanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_4.CO \\ C_6H_4.CO\end{matrix}\!\!>O$, Schmp. 213⁰ (A. **226**, 1), eine merkwürdige Verbindung, insofern es als Adipinsäureanhydrid aufgefasst werden kann und einen siebengliedrigen Ring enthält. **Diphensäurechlorid** $\begin{matrix}C_6H_4COCl \\ C_6H_4COCl\end{matrix}$, Schmp. 93⁰, geht mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung reducirt in Hydrophenanthrenchinon $\begin{matrix}C_6H_4.C(OH) \\ C_6H_4.C(OH)\end{matrix}$ über (S. 412) (A. **247**, 268). **Diphenaminsäure** $\begin{matrix}C_6H_4.CONH_2 \\ C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 193⁰, geht mit Hypobromit oder Hypochlorit in alkalischer Lösung in Phenanthridon (s. d.) über (A. **276**, 248). **Diphenimid** $\begin{matrix}C_6H_4CO \\ C_6H_4CO\end{matrix}\!\!>NH$, Schmp. 219⁰ (A. **247**, 271).

p_2-**Dinitrodiphensäure** $\begin{matrix}NO_2[4]C_6H_3[2]CO_2H \\ NO_2[4]C_6H_3[2]CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 253⁰, Bildung s. Diphensre.

p_2-**Diamidodiphensäure**, über Bildung und Zersetzung der Säure s. Diphensäure.

Isodiphensäure (o,m') $CO_2H[3]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 216⁰, entsteht aus Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) beim Schmelzen mit Kali.

o,p'-**Biphenyldicarbonsäure** $CO_2H[4]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 251⁰, aus Diphenylin (S 333) (B. **22**, 3019).

p_2-**Biphenyldicarbonsäure** zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie entsteht aus Diphenyl-p_2-dicyanid und durch Oxydation von p_2-Ditolyl.

p_2-**Diamidobiphenyl**-m_2-**dicarbonsäure**, aus o-Nitrobenzoësäure, wie die p_2-Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure (B. **25**, 2797).

m_2-**Dimethyl-biphenyl**-p_2-**dicarbonsäure** schmilzt oberhalb 300⁰, entsteht aus o-Tolidin (S. 333) und geht durch Oxydation in **Diphtalsäure**, *Biphenyl-m_2,p_2-dicarbonsäure* $(CO_2H)_2[3,4]C_6H_3.C_6H_3[3,4](CO_2H)_2$ über (B. **26**, 2486).

Diphenylbenzole, *Diphenylphenylene* $C_6H_4(C_6H_5)_2$ sind zwei bekannt: m-**Diphenylbenzol**, Schmp. 85⁰, Sdep. 363⁰, und p-**Diphenylbenzol**, Schmp. 205⁰, Sdep. 383⁰, entstehen nebeneinander beim Leiten von Benzol durch eine glühende Röhre (B. **27**, 3385) und bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl und Al_2Cl_6 (B. **26**, 1998). Die p-Verbin-

dung bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol (A. **164**, 168).

Triphenylbenzole $C_6H_3(C_6H_5)_3$. Das symmetrische oder [1,3,5]-**Triphenylbenzol**, Schmp. 169°, entsteht aus Acetophenon (S. 178) beim Erhitzen mit P_2O_5 oder beim Einleiten von Salzsäure, wie Mesitylen aus Aceton (I, 211) (B. **23**, 2533). [1,2,3](?)-**Triphenylbenzol**, Schmp. 157° (B. **26**, 69).

II. Benzylbenzolgruppe.

Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, von dem sich Alkyldiphenylmethane und in den Benzolresten durch die NO_2, NH_2 oder OH Gruppen substituirte Verbindungen ableiten. Denkt man sich ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch OH ersetzt, so hat man die Formel des Benzhydrols oder Diphenylcarbinols, das bei der Oxydation in Benzophenon oder Diphenylketon übergeht. An die Kohlenwasserstoffe, secundären Alkohole und Ketone, deren einfachste Vertreter:

$CH_2(C_6H_5)_2$	$HOCH(C_6H_5)_2$	$CO(C_6H_5)_2$
Diphenylmethan	Benzhydrol	Benzophenon

sind, schliessen sich die entsprechenden Carbonsäuren, z. B.:

$CH_2\langle{}^{C_6H_4CO_2H}_{C_6H_5}$	$CH(OH)\langle{}^{C_6H_4CO_2H}_{C_6H_5}$	$CO\langle{}^{C_6H_4CO_2H}_{C_6H_5}$
Benzylbenzoësäure	Benzhydrolbenzoësäure	Benzoylbenzoësäure.

1. Kohlenwasserstoffe (Diphenylmethane).

Bildungsweisen. 1) Aus Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub (Zincke, A. **159**, 374), oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts). 2) Aus Formaldehyd, Methylal (I, 199) oder Methylendiacetat (I, 199) mit Benzol und Schwefelsäure (Baeyer, B. **6**, 963). Beide Reactionen sind einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig. So hat man mit Hilfe der zweiten Reaction durch Ersatz von Formaldehyd durch andere Aldehyde zahlreiche Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zwei Benzolreste an demselben Kohlenstoffatom stehen (s. as-Diphenylaethan S. 366).

Beide Reactionen führen unter Ersatz des Benzols durch Phenoläther oder Dialkylaniline zu RO- und R_2N-Substitutionsproducten.

3) Auch aromatische Alkohole lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf dieselbe Weise wie Aldehyde condensiren unter Bildung von Benzylbenzolen, z. B. Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan (B. **6**, 963). 4) Durch Reduction aus den Ketonen, in welche die Benzylbenzole durch Oxydation übergehen.

Diphenylmethan, *Benzylbenzol* $CH_2(C_6H_5)_2$, Schmp. 26°, Sdep. 261°, entsteht 1) aus Benzylchlorid und Benzol a) mit Zinkstaub oder b) Aluminiumchlorid, 2) aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 3) Methylal, oder 4) Benzylalkohol, Benzol und

Schwefelsäure, 5) durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub, oder Zink und Schwefelsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, 6) aus Diphenylessigsäure (S. 367) durch Destillation mit Natronkalk (A. **155**, 86).

Das Diphenylmethan riecht nach Orangen. Durch eine glühende Röhre geleitet geht es in Diphenylenmethan oder Fluoren (S. 414) über, Chromsäure oxydirt es zu Benzophenon (S. 341). Mit conc. Salpetersäure giebt es p_2-, o,p-Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethan (A. **283**, 154).

Benzyltoluole, *Phenyltolylmethane* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol entsteht neben Anthracen (S. 417) ein nicht trennbares Gemenge von o- und p-Benzyltoluol. Das reine p-**Benzyltoluol**, Sdep. 285°, wird durch Erhitzen von p-Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten.

Benzyl-p-xylol, Sdep. 294°. **Benzylmesitylen**, Schmp. 36°, Sdep. 301°, **Benzyldurole**, Schmp. 60°, Sdep. 310° und Schmp. 145°, Sdep. 326°. **Benzylpentaaethylbenzol**, Schmp. 88° (B. **26**, R. 58). p_2-**Ditolylmethan**, Schmp. 22°, Sdep. 286°. **Dimesitylmethan**, Schmp. 139°. Die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe wurden nach den Methoden 1 und 4, die symmetrischen nach Methode 1 erhalten.

N i t r o d i p h e n y l m e t h a n e (A. **283**, 157). o-**Nitrobenzylbenzol**, flüssig, aus o-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Al_2Cl_6 (B. **18**, 2402). m-**Nitrobenzylbenzol**, flüssig, und p-**Nitrobenzylbenzol**, Schmp. 31°, entstehen aus den Nitrobenzylalkoholen, Benzol und Schwefelsäure (B. **16**, 2716).

m_2-**Dinitrodiphenylmethan**, Schmp. 174°, aus m-Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol, oder Formaldehyd mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (B. **27**, 2293, 2321). m,p-**Dinitrodiphenylmethan**, p-*Nitrobenzyl*-m-*nitrobenzol*, Schmp. 103°. p_2-**Dinitrodiphenylmethan**, Schmp. 183°, aus Diphenylmethan neben o,p-**Dinitrodiphenylmethan**, Schmp. 118° (B. **27**, 2110; A. **194**, 363). **Tetranitrodiphenylmethan**, Schmp. 172°, bildet mit Alkalien d u n k e l b l a u gefärbte Salze (B. **21**, 2475).

A m i d o d i p h e n y l m e t h a n e. o-**Amidodiphenylmethan** flüssig, geht beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Bleioxyd in Acridin (s. d.), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Fluoren (S. 414) über (B. **27**, 2786). m- und p-**Amidodiphenylmethan** schmelzen bei 46° und 34° (B. **16**, 2718).

p_2-**Diamidodiphenylmethan**, Schmp. 85°, entsteht auch durch eine intramolekulare Atomverschiebung, die an die Benzidinumlagerung erinnert, aus Methylendiphenylimid (S. 64) bei Anwesenheit von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat. Es geht durch Erhitzen mit Anilin oder o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels glatt in Pararosanilin oder Rosanilin über (B. **25**, 303). **Tetramethyl**-p_2-**diamidodiphenylmethan**, Schmp. 90°, entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylenjodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ferner durch Einwirkung von Methylal oder von CS_2 und Zink auf Dimethylanilin. In der an basische Radicale gebundenen CH_2 Gruppe ist der Wasserstoff leicht durch Schwefel ersetzbar, s. p_2-Tetramethyldiamidothiobenzophenon (S. 344). **Isomere Diamidodiphenylmethane** s. A. **283**, 149.

O x y b e n z y l b e n z o l e. p-**Benzylphenol**, Schmp. 84°, Sdep. 325° (im CO_2-Strom), entsteht 1) aus Benzylchlorid, Phenol und Zink, 2) aus Benzylalkohol, Phenol und a) conc. Schwefelsäure oder b) Chlorzink, 3) aus p-Amidodiphenylmethan.

o_2-**Dioxydiphenylmethan** ist nur in Form seines Anhydrids, des Xanthens (s. d.), bekannt. p_2-**Dioxydiphenylmethan**, Schmp. 158°, entsteht aus

Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit Kali (A. **194**, 318). Sein Dimethyläther, Schmp. 52⁰, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Lösung von Anisol und Methylal in Eisessig bereitet (B. **7**, 1200). **Methylendibrenzcatechin** $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$ schmilzt bei 220⁰ unter Zersetzung, entsteht beim Kochen von Brenzcatechin und Formaldehydlösung mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (B. **26**, 254).

2. Alkohole (Benzhydrole).

Diphenylcarbinol, Benzhydrol $HO.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 68⁰, siedet bei 298⁰ unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydroläther $O[CH(C_6H_5)_2]_2$, Schmp. 199⁰. Das Benzhydrol entsteht aus Diphenylbrommethan beim Erhitzen mit Wasser auf 150⁰, leichter aus Benzophenon mit Natriumamalgam, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub neben Benzpinakon (A. **184**, 174). Durch Oxydation geht es in Benzophenon über. **Phenyl-p-tolylcarbinol**, Schmp. 52⁰ (A. **194**, 265).

Diphenylcarbinolchlorid, *Diphenylchlormethan*, Schmp. 14⁰, aus Benzhydrol und HCl, zerfällt beim Erhitzen in HCl und Tetraphenylaethylen (S. 376) (B. **7**, 1128). **Diphenylbrommethan**, Schmp. 45⁰, aus Diphenylmethan und Brom.

Benzhydrylamin $NH_2.CH(C_6H_5)_2$, Sdep. 288⁰, aus Diphenylbrommethan und aus Benzophenonoxim (B. **19**, 3233) Nach der letzteren Bildungsweise wurden *homologe Alkylbenzhydrylamine* bereitet (B. **24**, 2797). Formylderivat, Schmp. 132⁰, aus Benzophenon und Ammoniumformiat bei 200⁰ bis 250⁰ (B. **19**, 2129). Thionylverbindung, Sdep. 88⁰ (35 mm) (B. **26**, 2169). Dibenzhydrylamin, Schmp. 136⁰.

β-Benzhydrylhydroxylamin, [*Diphenylaminolmethan*] $HO.NH.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 78⁰, entsteht durch Kochen einer Lösung von Diphenylbrommethan und Acetoxim mit Eisessig und Wasser (A. **278**, 364).

Durch *Aldolcondensation* von Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure (durch $ZnCl_2$ oder Oxalsäure bilden sich Triphenylmethanderivate) entstehen: **p-Dimethylamidobenzhydrol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4N(CH_3)_2$, Schmp. 69⁰, und **p-Dimethylamido-p-nitrobenzhydrol**, Schmp. 96⁰ (B. **21**, 3292). Letztere Verbindung geht durch Reduction in **p-Dimethylamido-p-amidodiphenylmethan**, Schmp. 165⁰, über. **p-Tetramethyldiamidobenzhydrol**, Schmp. 96⁰, ist durch Reduction von p_2-Tetramethyldiamidobenzophenon erhalten worden (B. **22**, 1879), kocht man das erstere mit verdünnten Mineralsäuren, bis die Blaufärbung verschwunden ist, so spaltet es sich in Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd (B. **27**, 3316). In festem Zustand ist das p_2-Tetramethyldiamidobenzhydrol weiss, in Lösung blau (B. **20**, 1733 Anm.).

3. Ketone (Benzophenone).

Die Ketone der Benzylbenzolgruppe stehen zu den Benzoësäuren in demselben Verhältniss, wie die Acetone zu den Fettsäuren:

CH_3CO_2H	$CO{<}^{CH_3}_{CH_3}$	$C_6H_5.CO_2H$	$CO{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$
Essigsäure	Aceton	Benzoësäure	Benzophenon,

eine Analogie, die in verschiedenen Bildungsweisen zum Ausdruck kommt (I, 206).

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation a) der Benzylbenzole und b) der Benzhydrole mit Chromsäure:

$$CH_2{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} \xrightarrow{2O} CO{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} \xleftarrow{O} HOCH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}.$$

Enthält die CH_2 Gruppe Alkyle oder Carboxyl, so werden diese Gruppen durch die Oxydation abgespalten unter Bildung der Ketone, enthalten die Benzolreste Alkylgruppen, so werden sie zu Carboxylgruppen oxydirt.

2) Aus den Ketonchloriden (s. Benzophenonchlorid S. 342) mit heissem Wasser.

Kernsynthesen. 3) Durch Destillation der Calciumsalze einkerniger aromatischer Monocarbonsäuren, deren CO_2H Gruppen unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden sind:

$$\begin{matrix} C_6H_5.COO \\ C_6H_5.COO \end{matrix}{>}Ca \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}{>}CO + CO_3Ca.$$

4) Durch Condensation von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Benzol beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

5) Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Phosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im zweiten Fall entstehen zunächst Säurechloride, die dann in Ketone übergehen (B. **10**, 1854):

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow[(Al_2Cl_6)]{-HCl} C_6H_5.COCl + C_6H_6 \xrightarrow[(Al_2Cl_6)]{-HCl} C_6H_5COC_6H_5.$$

6) Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Säurechloride, wie Benzoylchlorid.

Verhalten. 1) Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor werden die Ketone in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus Benzophenon entsteht Diphenylmethan. 2) Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole und Pinakone verwandelt.

Benzophenon, Diphenylketon $CO(C_6H_5)_2$ ist in zwei Modificationen bekannt, die labile, Schmp. 26°, entsteht durch Kochen der stabilen Modification, Schmp. 48°, in die sich die labile Modification allmählich von selbst, rasch unter merklicher Wärmeentwicklung beim Berühren mit einer Spur der stabilen Modification umwandelt (B. **26**, R. 380). Das Benzophenon riecht aromatisch und siedet bei 307° (760 mm) und bei 162° (12 mm). Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Diphenylmethan, Diphenylaethan (S. 366), Benzhydrol, Diphenylessigsäure (S. 367) u. a. durch Oxydation, 2) aus Benzophenonchlorid, 3) durch Destillation von benzoësaurem Calcium, 4) aus Benzoësäure und Benzol mit P_2O_5, 5) aus Phosgen oder Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid und 6) aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol, durch Reduction kann es in Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzpinakon (S. 376) umgewandelt werden.

Homologe Benzophenone. **o-Phenyltolylketon**, Sdep. 315°, geht in der Hitze über Bleioxyd geleitet in Anthrachinon (s. d.), mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen (S. 417) über (B. **6**, 754). **m-Phenyltolylketon**, Sdep. 314°, **p-Tolylphenylketon** ist in zwei Modificationen bekannt. Labile Modification Schmp. 55°, hexagonal, stabile Modification Schmp. 59°, monoklin (A. **189**, 84; B. **12**, 2299). **p-Ditolylketon**, Schmp. 92°, Sdep. 333°. **Benzoylxylol**, Schmp. 36°, Sdep. 317° (B. **17**, 2847). **Benzoylmesitylen**, Schmp. 35°, Sdep. 319° (J. pr. Ch. **35**, 486) u. a. m. werden am bequemsten nach Methode 5) dargestellt.

Abkömmlinge des Benzophenons durch Ersatz des Sauerstoffs: **Benzophenonchlorid**, *Diphenyldichlormethan* $CCl_2(C_6H_5)_2$, Sdep. 193° (30 mm), entsteht aus Benzophenon mit PCl_5, mit Wasser erhitzt geht es in Benzophenon, mit Silber in Tetraphenylaethylen (S. 376) über. **Benzophenonbromid** $CBr_2(C_6H_5)_2$, entsteht durch Eintröpfeln von Brom in Diphenylmethan bei 150°.

Thiobenzophenon $CS(C_6H_5)_2$, rothbraunes Oel, entsteht aus Benzol mit Thiophosgen $CSCl_2$ (I, 385) und Aluminiumchlorid. Das aus Benzophenonchlorid mit Schwefelkalium erhaltene, bei 146° schmelzende Thiobenzophenon scheint eine polymere Modification zu sein.

Diphenyldinitromethan $(C_6H_5)_2C(N_2O_4)$, Schmp. 78°, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzophenonoxim in Eiteläther mit Stickstofftetroxyd. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird es in Benzophenonoxim zurückverwandelt, daneben bildet sich Benzhydrylamin (B. **23**, 3490).

Imidobenzophenon $(C_6H_5)_2C{=}NH$, farbloses Oel, das durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf die Lösung von Imidobenzophenonchlorhydrat in Chloroform gewonnen wird. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130°. Es wird von kaltem Wasser leicht in Benzophenon und Salmiak übergeführt.

Phenylimidobenzophenon, *Diphenylmethylenanilin* $(C_6H_5)_2C{=}N.C_6H_5$, Schmp. 109°, aus Benzophenonchlorid und Anilin (A. **187**, 199).

Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C{:}NOH$, Schmp. 140°, ist nur in einer Modification bekannt, während die unsymmetrischen Benzophenone wie Brombenzophenon und Phenyltolylketon je zwei Oxime bilden (B. **23**, 2776). Es entsteht auch aus Thiobenzophenon mit Hydroxylamin.

Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100°, mit Salzsäure, Eisessig u. a. m. erleidet das Benzophenonoxim die Umlagerung in Benzanilid (S. 190). Lässt man PCl_5 auf Benzophenonoxim einwirken, so entsteht statt des erwarteten Chlorides $(C_6H_5)_2C{:}NCl$ das damit isomere Benzanilidchlorid (S. 194) (B. **22**, R. 591).

Benzophenonphenylhydrazon $(C_6H_5)_2C{=}N.NHC_6H_5$, Schmp. 137° (B. **19**, R. 302).

Halogensubstituirte Benzophenone wurden meist nach Methode 5) (S. 341) erhalten: **o-Brombenzophenon**, Schmp. 42°, bemerkenswerth ist die Beweglichkeit seines Bromatoms. Behandelt man **o-Brombenzophenonoxim**, Schmp. 132°, mit Alkalilauge, so geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in *Phenylindoxazen* $C_6H_4\!<\!{}^{C(C_6H_5)}_{O-N}\!\!>$ (s. d.) über (B. **27**, 1452), m- und p-Brombenzophenon, Schmp. 125° und 82°, geben im Gegensatz zu dem o-Brombenzophenon zwei isomere Oxime (B. **25**, 3293; A. **264**, 152, 171).

Die sym. m-, **p-Dibrombenzophenone** $(BrC_6H_4)_2CO$, Schmp. 142° und 171°, geben nur ein Oxim, (A. **264**, 160). **o,p-Dibrombenzophenon**, Schmp. 52°, giebt

ein Oxim, Schmp. 141⁰, das sich leicht in p-Bromphenylindoxazen umwandeln lässt (B. **27**, 1453). **o-Chlorbenzophenonoxim** zeigt weniger leicht, **o-Jodbenzophenonoxim** leichter als o-Brombenzophenonoxim die Phenylindoxazenbildung (B. **26**, 1250).

Nitrobenzophenone: o-, m- und p-**Nitrobenzophenon** schmelzen bei 195⁰, 94⁰ und 138⁰ (B. **16**, 2717; **18**, 2401). Kocht man o-Nitrobenzophenonoxim mit Natronlauge, so geht es in Phenylindoxazen über (B. **26**, 1250). o_2, m_2- p_2-**Dinitrobenzophenon** schmelzen bei 188⁰ (γ), 148⁰ (β) und 189⁰ (α). o,m-, o,p-, m,p-**Dinitrobenzophenon** $(NO_2C_6H_4)_2CO$ schmelzen bei 126⁰ (ε), 196⁰ (δ) und 172⁰. Beim Nitriren von Benzophenon bildet sich o_2- und o,m-Dinitrobenzophenon (A. **283**, 164; B. **27**, 2111). o_2,p_2-**Tetranitrobenzophenon**, Schmp. 225⁰ (B. **27**, 2318).

Amidobenzophenone entstehen aus Nitrobenzophenonen, aus Benzoësäure, Dimethylanilin und P_2O_5, Benzoylchlorid, Phtalanil und $ZnCl_2$ (B. **14**, 1838) u. a. m. o-, m-, p-**Amidobenzophenon** schmelzen bei 106⁰, 87⁰ und 124⁰. o-Amidobenzophenon entsteht aus dem Amid der o-Benzoylbenzoësäure durch Natriumhypobromit (B. **27**, 3483). **o-Amidobenzophenonoxim**, Schmp. 156⁰, lagert sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur in Phenylbenzimidazol oder o-Phenylenbenzamidin um (B. **24**, 2385). **Acetyl-o-amidobenzophenon**, Schmp 89⁰. p-**Dimethylamidobenzophenon**, p-*Benzoyldimethylanilin,* Schmp. 90⁰, entsteht auch aus Malachitgrün mit conc. Salzsäure bei 180⁰ (A. **217**, 257; B. **21**, 3293).

Ringbildungen des o-Amidobenzophenons. 1) Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd, so geht es in *Acridon* über (B. **27**, 3484). 2) Behandelt man o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure, so bildet sich *Fluorenon* oder *Diphenylenketon* (B. **27**, 3484). 3) o-Amidobenzophenonoxim giebt mit salpetriger Säure leicht *α-Phenylindoxazen* (B. **26**, 1667). 4) Acetyl-o-amidobenzophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu *Phen-β-methyl-α-phenylmiazin* oder α-Phenyl-β-methylchinazolin (B. **25**, 3082). 5) Acetyl-o-amidobenzophenonoxim lagert sich mit dem Beckmann'schen Gemisch in Berührung in *Acetylphenylisindazol* um (B. **24**, 2383). 6) Mit Aceton und Natronlauge condensirt sich o-Amidobenzophenon zu *α-Methyl-3-phenylchinolin* (B. **18**, 2405). 7) Mit Cyanessigester auf 200⁰ erhitzt zu *β-Cyan-γ-phenylpseudocarbostyril* (B. **27**, R. 589):

	Ausgangsstoff	Reagens	Produkt	
1)	$NH_2[2]C_6H_4 > CO < C_6H_5$	$\xrightarrow{PbO}$	$NH < (C_6H_4)_2 > CO$	Acridon
2)	$NH_2[2]C_6H_4 > CO < C_6H_5$	$\xrightarrow{NO.OH}$	$C_6H_4 \cdot C_6H_4 > CO$	Fluorenon oder Diphenylenketon
3)	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):N.OH][NH_2]$	$\xrightarrow{NO.OH}$	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):N][O]$ (O—N)	α-Phenylindoxazen
4)	$C_6H_4 < [CO.C_6H_5][NH.CO.CH_3]$	$\xrightarrow{NH_3}$	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):N][N{=}C.CH_3]$	Phen-β-methyl-α-phenylmiazin
5)	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):N.OCOCH_3][NH.CO.CH_3]$	$\longrightarrow$	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):N][N.CO.CH_3]$	Acetylphenylisindazol
6)	$C_6H_4 < [CO.C_6H_5][NH_2]$	$\xrightarrow[NaOH]{CH_3CO.CH_3}$	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):CH][N{=}C.CH_3]$	α-Methyl-γ-phenylchinolin
7)	$C_6H_4 < [CO.C_6H_5][NH_2]$	$\xrightarrow{CN.CH_2CO_2C_2H_5}$	$C_6H_4 < [C(C_6H_5):C.CN][NH—CO]$	Cyan-γ-phenylpseudocarbostyril.

Diamidobenzophenone. o_2-, m_2-, p_2-**Diamidobenzophenon** schmelzen bei 134°, 173° und 239°. Das o_2-Diamidobenzophenon geht mit salpetriger Säure in Xanthon (s. d.) und o-Oxyfluorenon über (B. **28**, **111**). Das p_2-Diamidobenzophenon giebt substantive Baumwollfarbstoffe (B. **22**, 988).

Tetramethyl-p_2-diamidobenzophenon $CO[C_6H_6[4]N(CH_3)_2]_2$, Schmp. 173°, entsteht durch Spaltung von Hexamethylpararosanilin (S. 355) beim Erhitzen mit Salzsäure (B. **19**, 109). Es wird durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid technisch dargestellt. Salpetrige Säure wandelt es in Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon um (B. **24**, 3198). Mit Dimethylanilin und PCl_3 behandelt bildet es *Methylviolett* (S. 355), mit Phenylnaphtylamin sog. *Victoriablau*. Oxim, Schmp. 233° (B. **19**, 1852). Hydrazon, Schmp. 174° (B. **20**, 1112).

Tetramethyl-p_2-diamidothiobenzophenon $CS[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, Schmp. 202°, entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen $CSCl_2$ (I, 385) auf Dimethylanilin und von H_2S auf eine 60° warme alkoholische Auraminlösung. Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (B. **20**, 3266, 3290).

Auramin, *Tetramethyl*-p_2-*diamido-imidobenzophenonchlorhydrat* $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}NH.HCl$, oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl(CH_3)_2N.{=}C_6H_4}{(CH_3)_2NC_6H_4}{>}C{-}NH_2$ (B. **26**, R. **406**). entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink, sowie aus p-Dimethylamidobenzamid mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (B. **28**, R. 86). Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mit primären Anilinen und Diaminen (B. **20**, 2844; **28**, R. 65). Das Auramin bildet goldgelbe Blättchen und ist wichtig für die Baumwollfärberei, da es mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Es giebt mit CNK das Nitril der entsprechenden Tetramethyldiamidodiphenylessigsäure (B. **27**, 3294).

(ε)o,m-, (δ)o,p-, (ζ)m,p-**Diamidobenzophenon**, Schmp. 80°, 128° und 126° (A. **283**, 149; B. **28**, 111).

Oxybenzophenone entstehen: 1) aus Amidobenzophenonen, wobei die o-Amidobenzophenone (S. 343) hauptsächlich in Fluorenone übergehen. 2) Durch Aufspaltung von Xanthonen, die man als cyclische Phenyläther von o_2-Dioxybenzophenon auffassen kann, mit Kalihydrat. 3) Aus Benzoësäuren oder Oxybenzoësäuren und Phenolen durch Condensation mittelst Chlorzink oder Phosphoroxychlorid (B. **26**, R. 587), Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid (B. **23**, R. 43, 188; **24**, 967). 4) Aus Phenolen mit Benzoylchlorid, Zinkstaub oder Chlorzink oder Aluminiumchlorid (B. **12**, 261). 5) Aus Phenolen oder ihren Benzoylestern mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (B. **10**, 1969). 6) Aus Benzotrichlorid und Phenolen mit Alkalien (B. **24**, 3677).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolrest nur ein Hydroxyl enthalten. o-**Oxybenzophenon**, Schmp. 41°, entsteht nach Bildungsweise 6) neben Benzoësäurephenylester. m-**Oxybenzophenon**, Schmp. 116°, nach Bildungsweise 1) (B. **24**, 4044). p-**Oxybenzophenon**, Schmp. 134°, nach Bildungsweise 1), 4) und 5) (B. **25**, 3533). (γ)o_2-, (β)m_2-, (α)p_2-**Dioxybenzophenon** schmelzen bei 173°, 162°, 210° und (ε)o,m-, (δ)o,p-**Dioxybenzophenon** schmelzen bei 126°, 142° entstehen aus den entsprechenden Diamidobenzophenonen.

o_2-Dioxybenzophenon entsteht auch aus seinem Anhydrid, dem Xanthon oder Diphenylenketonoxyd, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali (B. **19**, 2609). o,p- und p_2-Dioxybenzophenon bilden sich auch durch Condensation von Salicylsäure und Phenol mit Zinntetrachlorid (A. **283**, 175). p_2-Dioxybenzophenon tritt bei der Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphtaleïn, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali auf (B. **16**, 1931).

Oxybenzophenone, die an einem Benzolrest mehr als ein Hydroxyl enthalten, werden hauptsächlich nach Bildungsweise 3) (S. 344) bereitet. Hervorgehoben seien die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure erhaltenen Ketone, welche ähnlich wie Alizarin, auf Beizen ziehende Farbstoffe sind. Der aus Benzoësäure und Pyrogallol bereitete Farbstoff wird als *Alizaringelb* A., Schmp. 140°, in den Handel gebracht (A. **269**, 295).

In der Cotorinde und der Paracotorinde, die aus Bolivia stammen und therapeutische Verwendung finden, kommen eine Reihe von Benzophenonabkömmlingen vor: **Cotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, Schmp. 130°, **Hydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Schmp. 98°, **Methylhydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$, Schmp. 113° (B. **25**, 1119; **26**, 2340; **27**, 419), die Methyläther des Benzoylphloroglucins sind, und **Protocotoïn** $(CH_3O)_2(HO).C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, Schmp. 141°, sowie **Methylprotocotoïn** $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, Schmp. 134°, Derivate des 1,3,5-Trioxybenzoprotocatechons.

4. Carbonsäuren.

Diese Carbonsäuren zerfallen in drei Gruppen: A. *Diphenylmethancarbonsäuren*, B. *Benzhydrolcarbonsäuren*, C. *Benzophenoncarbonsäuren*.

A. Diphenylmethancarbonsäuren: o-, m-, p-**Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4CO_2H$, Schmp. 117°, 107° und 154°. Die o-Benzylbenzoësäure giebt mit SO_4H_2 erwärmt *Anthranol* (s. d.) (B. **25**, 3022; **27**, 2789) (B. **9**, 633). o-**Cyandiphenylmethan**, Schmp. 19°, Sdep. 313°, entsteht aus o-Cyanbenzylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und aus o-Amidodiphenylmethan.

Benzyliso- und -terephtalsäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (B. **9**, 1765).

Diphenylmethan-o₂-dicarbonsäure $CH_2(C_6H_4[2]CO_2H)_2$, Schmp. 254°, entsteht durch Reduction des Lactons der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure und des Dilactons der Benzophenon-o₂-dicarbonsäure. Sie wird durch conc. Schwefelsäure in Anthranolcarbonsäure verwandelt (A. **242**, 253). **Diphenylmethan-m₂-dicarbonsäure**, Schmp. 220—225°. **Diphenylmethan-p-dicarbonsäure**, Schmp. 290° (B. **27**, 2324).

B. Benzylhydrolcarbonsäuren: o-**Benzhydrylbenzoësäurelacton** *Phenylphtalid* $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH-C_6H_5\\ \quad\diagdown\\ [2]COO\end{array}\right.$, Schmp. 115°, entsteht durch Reduction der o-Benzoylbenzoësäure und durch Zerfall der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure in der Hitze. Die dem Lacton entsprechende Säure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind ihre Salze bekannt. Durch PCl_5 wird das Lacton in Anthrachinon umgewandelt (B. **21**, 2005). m- und p-**Benzhydrylbenzoësäure**, Schmp. 121° und 164° (A. **220**, 242). p-**Tolylphtalid**, Schmp. 129° und Homologe s. A. **234**, 237. **Oxyphenylphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CHC_6H_4OH\\ \quad\diagdown\\ COO\end{array}\right.$ Schmp. 180°, entsteht aus Phtalaldehydsäure (S. 230), Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) (B. **27**, 2632).

Benzhydryl-o₂-dilactoncarbonsäure $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH-C_6H_4CO_2H\\ \quad\;\diagdown\\ \diagdown COO\end{array}$ Schmp, 202°, entsteht aus der Benzhydroltricarbonsäuremonolacton $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C \begin{array}{l}\diagup CO_2H\\ \diagdown C_6H_4CO_2H\end{array}\\ \diagdown COO\end{array}$ dem Einwirkungsproduct von Alkalien auf Diphtalsäure, durch Erwärmen (A. **242**, 233).

C. Benzophenoncarbonsäuren entstehen 1) durch Oxydation der Alkyldiphenylmethane, Alkylbenzophenone, Diphenylmethancarbonsäuren

und Benzhydrolcarbonsäuren; 2) aus Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid und $ZnCl_2$ (B. **14**, 647); 3) aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Al_2Cl_6. **o-Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4[2]CO_2H + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 127°, entsteht durch Oxydation aus o-Tolylphenylmethan, o-Methylbenzophenon, o-Benzyl- und o-Benzhydrylbenzoësäure; sie wird nach Bildungsweise 3) dargestellt. Mit P_2O_5 erhitzt geht sie in Anthrachinon, mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen über. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie Diphenylphtalid (S. 360), mit Phenol und $SnCl_4$: Benzolphenolphtalid (S. 361). Mit Essigsäureanhydrid erwärmt (B. **14**, 1865) geht sie über in:

Acetylbenzoylbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}[1]C\overset{C_6H_5}{\diagup}\!\!\diagdown O.COCH_3 \\ [2]COO\end{cases}$ Schmp. 117° (vgl. Acetyllaevulinsäure I, 374), letztere zerfällt bei 200° in Essigsäure und Benzoylbenzoësäureanhydrid $C_6H_4\begin{cases}[1]\overset{C_6H_5}{C}\diagdown O \diagup \overset{C_6H_5}{C}[1] \\ [2]COO \quad O.CO[2]\end{cases}C_6H_4$.

Oximanhydrid, Schmp. 162°, aus Benzoylbenzoësäure mit salzsaurem Hydroxylamin, giebt bei 130° Phtalanil (B. **26**, 1262, 1795). Phenyllactazam $C_6H_4\begin{cases}[1]\overset{C_6H_5}{C}{=}NH \\ [2]CO.NC_6H_5\end{cases}$ Schmp. 181° (vgl. Laevulinsäure I, 375) (B. **18**, 805).

Aus gechlorten Phtalsäureanhydriden wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid gechlorte Benzoylbenzoësäuren (A. **238**, 338), aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und andern Methylbenzolen homologe Methylbenzoylbenzoësäuren bereitet (B. **19**, R. 686).

m-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4[3]CO_2H$, Schmp. 161°, entsteht aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **220**, 236; B. **18**, **320**). **p-Benzoylbenzoësäure**, Schmp. 194°, nach Bildungsweise 1) dargestellt (B. **9**, 92).

Benzophenon-o₂-dicarbonsäure $CO(C_6H_4[2]CO_2H)_2$ schmilzt unregelmässig bei 150—200° unter Abspaltung von Wasser und Uebergang in das Dilacton. Sie entsteht durch Oxydation der Benzhydrol-o_2-lactondicarbonsäure mit MnO_4K. **Benzophenondicarbonsäuredilacton** $\overset{COO}{C_6H_4}\diagdown C \diagup \overset{OCO}{C_6H_4}$, Schmp. 212°, entsteht auch beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure, sowie durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure (A. **242**, 246).

Benzyldiphenyle. $C_6H_5CH_2C_6H_4.C_6H_5$ entstehen aus Diphenyl, Benzylchlorid und Zinkstaub. **p-Benzyldiphenyl**, Schmp. 85°, Sdep. 285° (100 mm). **Isobenzyldiphenyl**, Schmp. 54°, Sdep. 283—287° (110 mm) (B. **14**, 2242).

p-Phenylbenzyl-o-benzoësäure $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 184°, und **p-Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH(OH).C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 204°, entstehen durch Reduction von **p-Phenylbenzoyl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 225°, dem Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroïn (A. **257**, 96; J. pr. Ch. [2] **41**, 149).

Dibenzylbenzole, der zweite Benzylrest kann durch dieselben Reactionen, wie der erste Benzylrest in das Benzol und seine Homologen mit am Kern ersetzbaren Wasserstoffatomen eingeführt werden, also durch Einwirkung von Zinkstaub (B. **9**, 31) oder Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Benzylchlorides in den Kohlenwasserstoffen, und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol und Methylal (B. **6**, 221), **o- und β-Dibenzylbenzol**, Schmp. 86° und 78°

Dibenzoylbenzole, *Phenylendiphenylketone, Phtalophenone* $C_6H_4(COC_6H_5)_2$. Die o- und p-Verbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (B. **9**, 31). Die m- und p-Verbindung entstehen aus m- und p-Phtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **13**, 320), während aus dem sog. o-Phtalylchlorid: Diphenylphtalid (S. 360) gebildet wird. o-, m-, p-Phtalophenon schmelzen bei 146°, 100° und 160° (B. **19**, 146, 154).

III. Triphenylmethangruppe.

Das Triphenylmethan, Tolyldiphenylmethan und Ditolylphenylmethan sind die Stammkohlenwasserstoffe der *Rosanilin*farbstoffe und *Malachitgrüne*, der *Aurine* und *Phtaleïne*, aus denen sie durch Umwandlungs- und Abbaureactionen erhalten werden können, allein sie bilden dermalen in keinem Fall das Ausgangsmaterial zur technischen Gewinnung der genannten Farbstoffgruppen.

1. **Kohlenwasserstoffe:** Die Bildungsweisen der Triphenylmethankohlenwasserstoffe ergeben sich, wenn man die Reactionen, bei denen das Triphenylmethan entsteht, verallgemeinert.

Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$, Schmp. 92°, Sdep. 358°, entsteht:

1) Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Quecksilberdiphenyl (1872 Kekulé und Franchimont, B. **5**, 907),

2) aus Benzalchlorid, oder Benzotrichlorid und Benzol a) mit Zinkstaub, b) mit Al_2Cl_6 (B. **12**, 976, 1468; **14**, 1526),

3) aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Aluminiumchlorid (A. **194**, 254; **227**, 107; B. **18**, R. 327),

4) aus Benzhydrol und Benzol mit P_2O_5 bei 140° (B. **7**, 1204),

5) aus Di- und Triamidotriphenylmethansulfat mit salpetriger Säure und Alkohol (A. **206**, 152). Letztere Reaction ist für den Nachweis des Zusammenhangs von p-Rosanilin mit Triphenylmethan von grundlegender Bedeutung.

Aus Benzol krystallisirt das Triphenylmethan mit *Krystallbenzol* als $CH(C_6H_5)_3 + C_6H_6$, Schmp. 75°, aus Thiophen mit *Krystallthiophen* $CH(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ (B. **26**, 853). Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, durch Reduction mit Jodwasserstoff und etwas rothem Phosphor bei 280° in Benzol und Toluol über. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Triphenylmethankalium $(C_6H_5)_3CK$, das sich mit CO_2 zu triphenylessigsaurem Kalium verbindet (S. 368).

o-, m-, p-**Methyltriphenylmethan,** *Diphenyl*-o-, m-, p-*tolylmethan* $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$ schmelzen bei 59°, 62° und 71°. Die o-Verbindung wurde aus Leukanilinsulfat mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten (A. **194**, 282). **Diphenyl-o-, m-, p-xylylmethan,** Schmp. 68°, 61° und 92°, aus Benzhydrolen mit o-, m- und p-Xylol durch P_2O_5 (B. **16**, 2360).

Nitrosubstitutionsproducte. m- und p-**Nitrotriphenylmethan** $NO_2C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 90° und 93°, entstehen aus m- und p-Nitrobenzaldehyd, Benzol und $ZnCl_2$ (B. **21**, 188; **23**, 1622).

p-**Trinitrotriphenylmethan** $CH(C_6H_4[4]NO_2)_3$, Schmp. 206°, aus Triphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. Mit Natriumalkoholat bildet es wie Tetranitrodiphenylmethan ein intensiv violett gefärbtes Natriumsalz, in alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe (B. **21**, 2476).

p-**Trinitrodiphenyl-m-tolylmethan** $(NO_2[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]NO_2[3]CH_3$.

Amidoverbindungen entstehen: 1) durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen, 2) durch Reduction der entsprechenden Amidocarbinole, der Farbbasen der Malachitgrün- und Rosanilingruppe, als deren *Leukoverbindungen* sie daher auch häufig bezeichnet werden. 3) Durch Condensation von Benzhydrol oder Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilinchlorhydrat mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$. Durch Oxydation mit Chloranil, oder PbO_2 und Salzsäure u. a. gehen ihre Salze in die Salze von Farbbasen über, zu denen das Malachitgrün und das Rosanilin gehört, die sich vom Triphenylcarbinol ableiten.

m-**Amidotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CHC_6H_4[3]NH_2$, Schmp. 120°, aus m-Nitrotriphenylmethan (B. **21**, 189).

p-**Amidotriphenylmethan**, Schmp. 84°, entsteht 1) aus p-Nitrotriphenylmethan (B. **23**, 1623) und 2) aus Benzhydrol, Anilinchlorhydrat und Chlorzink (A. **206**, 155). p-**Dimethylamidotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, Schmp. 132°, entsteht aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin, sowie aus Benzhydrol, Dimethylanilin mit P_2O_5 (A. **206**, 113), und aus Benzophenon, Dimethylanilin und Chlorzink (A. **242**, 341). p-**Acetamidotriphenylmethan**, Schmp. 176° (B. **24**, 728).

p_2-**Diamidotriphenylmethan** $C_6H_5.CH(C_6H_4[4]NH_2)_2$, Schmp. 139°, $+ C_6H_6$ Schmp. 106°, die Stammbase des *Leukomalachitgrüns*, entsteht 1) aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub, 2) aus Benzaldehyd, Anilinchlorhydrat mit $ZnCl_2$ bei 120° (B. **15**, 676) oder durch Kochen mit Salzsäure (B. **18**, R. 334). 3) Durch Reduction von Diamidotriphenylcarbinolchlorid mit Zinkstaub.

p_2-**Tetramethyldiamidotriphenylmethan**, *Leukomalachitgrün* $C_6H_5.CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei 93—94° schmelzen, oder in Nadeln, die bei 102° schmelzen; die erstere Modification wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es entsteht durch Methyliren von p_2-Diamidotriphenylmethan, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylanilin, technisch wird es durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure (früher Chlorzink oder Oxalsäure) bereitet. Durch Oxydation geht es in p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, die Basis des Malachitgrüns, über.

o- und m-**Nitro-p_2-diamidotriphenylmethan** entstehen durch Condensation von o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsulfat durch Chlorzink. Die m-Verbindung schmilzt bei 136° (B. **13**, 671; **16**, 1305).

p-**Nitro-p_2-diamidotriphenylmethan** entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd wie die o- und m-Verbindung. Siehe p-Leukanilin weiter unten (B. **15**, 676).

Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (B. **18**, 2094), während m-Toluidin und m-Derivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidogruppe methylirt ist (B. **20**, 1563).

Triamidotriphenylmethane entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitroamidotriphenylmethane und der Triamidotriphenylcarbinole; die letzteren sind, wenn die drei Amidogruppen in p-Stellung zu der C(OH) Gruppe sich befinden, die Rosanilinbasen; ihre Reductionsproducte bezeichnet man auch als die Leukaniline. Die letzteren bilden weisse Niederschläge und gehen bei der Oxydation in die Carbinole über:

o,p_2-Triamidotriphenylmethan oder o-*Leukanilin*,

und m,p_2-Triamidotriphenylmethan oder *Pseudoleukanilin*,

und p_3-Triamidotriphenylmethan oder *Paraleukanilin*,

geben durch Oxydation Farbstoffe, und zwar die o-Verbindung einen braunen, die m-Verbindung einen violetten und die p-Verbindung das Pararosanilin (S. 352). Das p-Triamidotriphenylmethan entsteht auch durch Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink, sein Tridiazochlorid $CH(C_6H_4.N_2.Cl)_3$ giebt beim Kochen mit Alkohol: Triphenylmethan.

p_3-Triamido-diphenyl-m-tolylmethan, *Leukanilin* $(NH_2[4]C_6H_4)_2.CH.C_6H_3[4]NH_2[3]CH_3$ ist die dem Hauptbestandtheil des Rosanilins entsprechende Leukoverbindung, die durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindung und aus den Fuchsinsalzen durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Das Diazosulfat wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenyl-m-tolylmethan umgewandelt.

2. **Carbinole** entstehen durch Oxydation der Triphenylmethankohlenwasserstoffe, ihrer Nitro- und Amidoverbindungen.

Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3.C.OH$, Schmp. 159°, siedet unzersetzt über 360°, entsteht durch Oxydation von Triphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig (B. **14**, 1944), aus Triphenyl-brommethan oder -chlormethan durch Kochen mit Wasser (B. **7**, 1206) oder Sodalösung, aus Pararosanilin (B. **26**, 2125) und aus Oxalester, oder Benzaldehyd, oder Benzophenon mit Natrium und Brombenzol in Aether (B. **28**, 2514). Methyläther Schmp. 82°, Acetat Schmp. 99° (A. **227**, 116).

Diphenyl-m-tolylcarbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4[3]CH_3$, Schmp. 150°, aus Diphenyl-m-tolylmethan wie Triphenylcarbinol (A. **194**, 283).

Triphenylchlormethan, *Triphenylcarbinolchlorid* $(C_6H_5)_3CCl$, Schmp. 105—115°, wird aus Triphenylcarbinol mit PCl_5 und bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff in Benzol erhalten. Ueber 250° erhitzt zerfällt es in Diphenylenphenylmethan $C_6H_5.CH<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}$ und Salzsäure.

Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$, Schmp, 152°, entsteht aus Triphenylmethan in CS_2 mit Brom im Sonnenlicht (A. **227**, 110). Ueber 200° zerfällt es wie das Chlorid. Mit Cyankalium setzt es sich in Triphenylacetonitril (S. 368) um.

Triphenylmethylamin, *Triphenylcarbinolamin* $(C_6H_5)_3C.NH_2$, Schmp.

103°, wird durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von Triphenylcarbinolbromid oder -chlorid bereitet (B. **17**, 442, 741). **Triphenylcarbinolphenylamin** $(C_6H_5)_3C.NHC_6H_5$, Schmp. 144° (B. **17**, 703, 746).

m- und p-**Nitrotriphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NO_2$ schmelzen bei 75° und 136° (B. **21**, 190; **23**, 1623).

p_3-**Trinitrotriphenylcarbinol** $(NO_2[4]C_6H_4)_3.C.OH$, Schmp. 171°, entsteht aus p_3-Trinitrotriphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig. Durch Reduction geht es in p-Rosanilin über.

Amidotriphenylcarbinole. Von diesen Verbindungen beanspruchen das p_2-Diamidotriphenylcarbinol und die p_3-Triamidocarbinole eine besondere Bedeutung. Das p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol ist die Malachitgrünbasis, das p_3-Triamidotriphenylcarbinol die p-Rosanilinbasis und das p_3-Triamidotriphenyl-m-tolylcarbinol die Rosanilinbasis. Die freien Amidocarbinole selbst sind farblos. Beim Zusammentreffen mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Farbsalze, die sich auch unmittelbar bei der Oxydation der Salze der Leukoverbindungen bilden und in diese letzteren durch Reduction übergehen. So giebt das p-Leukanilinchlorhydrat (1) bei der Oxydation p-Rosanilinchlorid, aus dem Basen das farblose p_3-Triamidotriphenylcarbinol abscheiden, mit Salzsäure geht letzteres wieder in p-Rosanilinchlorid über:

$$\begin{matrix}NH_2[4]C_6H_4\\NH_2[4]C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4[4]NH_2HCl\\H\end{matrix} \underset{O}{\overset{2H}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}NH_2[4]C_6H_4\\NH_2[4]C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2Cl\\ \rule{2em}{0.4pt}\end{matrix} \underset{KOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\OH\end{matrix}$$

Bequemer als in dem Schema kann man die Formel des p-Rosanilinchlorids schreiben, wenn man sich dasselbe, statt von der Superoxydformel des Chinonimids (S. 161), von der Diketoformel abgeleitet denkt, ebenfalls unter Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms:

$$(NH_2[4]C_6H_4)_2C{=}C_6H_4[4]{=}NH_2Cl.$$

Da die Triamidotriphenylcarbinole beträchtlich stärkere Basen sind als die entsprechenden Triamidotriphenylmethane und sich zwei Amidogruppen anders als die dritte verhalten, so wurde für das p-Triamidotriphenylcarbinol folgende Constitutionsformel in Betracht gezogen (B. **28**, 207):

$$(NH_2[4]C_6H_4)_2.C.\overline{O.C_6H_4[4]N}H_3.$$

m- und p-**Amidotriphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NH_2$ schmelzen bei 155° und 116° (B. **21**, 190; **23**, 1625). Die Salze dieser Carbinole besitzen kein Färbevermögen.

p_2-**Diamidotriphenylcarbinol.** Das mit rothvioletter Farbe lösliche Chlorid dieses Farbstoffes entsteht beim Erhitzen von Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol und Benzotrichlorid mit Eisenfeile (A. **217**, 242).

p_2-**Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, Schmp. 132°, krystallisirt aus Benzol in farblosen Krystallen. Es entsteht aus den Salzen der entsprechenden Anhydrobase, den

Malachitgrünen, durch Fällen mit Alkalien und durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des p_2-Tetramethyldiamidotriphenylmethans mit Chloranil (A. **206**, 130).

Versetzt man das p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Säuren, so löst es sich in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün unter Bildung der grünen Salze der Anhydrobase des Carbinols: der *Malachitgrüne* (B. **12**, 2348).

Malachitgrün, *Bittermandelölgrün* $C_6H_5.C{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2Cl}$, das Chlorhydrat der Anhydrobase, entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Benzotrichlorid und Dimethylanilin, oder auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Dimethylanilin (A. **206**, 137).

In der Technik verfährt man so, dass man zunächst das Leukomalachitgrün bereitet und dessen Chlorhydrat mit Bleisuperoxyd oxydirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° zerfällt es in Dimethylanilin und p-Benzoyldimethylanilin (S. 343). Jodmethylat $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2 + 2H_2O$ wird durch Erhitzen von p_2-Diamidotriphenylcarbinol und von p_2-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten.

In den Handel kommt das durch seine Farbstärke ausgezeichnete Malachitgrün meist als Chlorzinkdoppelsalz $(C_{23}H_{25}N_2Cl)_3.2ZnCl_2 + 2H_2O$ oder Oxalat $(C_{23}H_{24}N_2)_2 3C_2O_4H_2$.

Geschichte. Das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wurde 1877 von O. Fischer durch Oxydation von p_2-Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhalten. Letztere Verbindung hatte er durch Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin gewonnen. 1878 lehrte Döbner die Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin kennen.

Brillantgrün, *Solidgrün*, *Neu-Victoriagrün* ist die aus Diaethylanilin und Benzaldehyd bereitete, dem Malachitgrün entsprechende Tetraaethylverbindung (B. **14**, 2521). Die Farbe ist gelbstichiger als Malachitgrün.

Säuregrün wird der aus Benzaldehyd und Benzylaethylanilin durch Condensation, Oxydation und Sulfurirung erhaltene Farbstoff genannt, bei dem die Sulfogruppen im Benzylrest stehen (B. **22**, 588).

Nitromalachitgrüne wurden von o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ausgehend erhalten (B. **15**, 682).

Triamidotriphenylcarbinole. Das p_3-*Triamidotriphenylcarbinol*, das p_3-*Triamidodiphenyl*-m-*tolylcarbinol* und die methylirten, aethylirten, benzylirten und phenylirten Abkömmlinge derselben sind für die Theerfarbentechnik von hervorragender Bedeutung. Ihre Salze mit einem Aequivalent Säure, Salzsäure oder Essigsäure, bilden die Gruppe der sog. Rosanilinfarbstoffe im engeren Sinne. Wie das Malachitgrün sind auch die Rosanilinfarbstoffe frei von Carbinolsauerstoff, da die Salzbildung von einer intramolekularen Anhydridbildung begleitet ist. Die aus diesen Salzen mit Alkalien

abgeschiedenen freien Carbinole sind farblos, röthen sich aber an der Luft.

Fuchsin nennt man den Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, sog. *Rothöl* (S. 61), dargestellt wird. Der Hauptbestandtheil des Fuchsins ist das **Rosanilin**, das Chlorhydrat oder Acetat des Anhydro-p_3-triamidodiphenyl-m-tolylcarbinols: $C_{20}H_{19}N_3.HCl + 4H_2O$ oder $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Die einsäurigen Salze vereinigen sich mit noch zwei Aequivalent Säure zu gelbbraunen Salzen, die schon durch Wasser in die intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden. Die letzteren, die Farbstoffe, sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren in metallglänzenden, kantharidenfarbigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben Wolle und Seide unmittelbar violettroth, pflanzliche Faser, wie Baumwolle, erst mittelst Beizen, z. B. Tannin.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Fuchsin zu farbloser, leicht löslicher *fuchsinschwefliger Säure*.

Die farblose Lösung der fuchsinschwefligen Säure färbt sich mit Aldehyden, auf die sie als Reagenz dient, roth.

Als Oxydationsmittel für das *Rothöl* (S. 61) dienten Zinnchlorid (Verguin 1859), Mercuro- und Mercurinitrat, Arsensäure bei 180—200° (Medloc; Nicholson; Girard und de Laire 1860), Nitrobenzol mit wenig Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak bei 180—190°, wobei die Hälfte des Rothöls als Chlorhydrate zur Anwendung kommt (Coupier 1869, vgl. B. **6**, 25, 423, 1072).

Bei dem *Arsensäureverfahren* gewinnt man das Fuchsin in Form arsenigsaurer Salze, die man in das Chlorhydrat oder Acetat umwandelt, und durch Umkrystallisiren von arseniger Säure befreit.

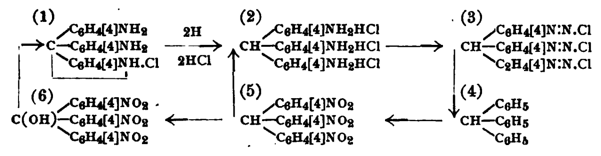
Das *Nitrobenzolverfahren* giebt sofort ein nicht giftiges Fuchsin. Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel ohne sich an der Fuchsinbildung zu betheiligen.

Fuchsin bildet sich weder aus Anilin noch aus p-Toluidin, noch aus o-Toluidin allein, auch ein Gemisch von Anilin mit o-Toluidin giebt bei der Oxydation kein Fuchsin. Dagegen liefert nicht nur ein Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin Fuchsin, sondern auch bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Toluidin entsteht ein Farbstoff von den Eigenschaften des Fuchsins, das sog. Pararosanilin, das auch in dem aus Anilin, o- und p-Toluidin bereiteten Fuchsin in kleiner Menge vorhanden ist, während der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Fuchsins aus dem nächst höheren Homologen des Pararosanilins, dem Rosanilin selbst, besteht (B. **13**, 2204).

Nebenproducte bei der Fuchsinbildung. In der Fuchsinschmelze finden sich neben etwa 35 pct. Fuchsin noch violette und braune Farbstoffe: *Mauvanilin*, *Violanilin*, vielleicht zu den Indulinen (s. d.) gehörige Verbindungen, und andere wenig untersuchte Körper; ferner in geringer Menge ein gelber Acridinfarbstoff, das *Phosphin* oder *Chrysanilin* (s. d.).

Geschichte der Erkenntniss der Constitution des Rosanilins und Pararosanilins: Der erste, der sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Fuchsins beschäftigte, war A. W. Hofmann. Seine im Anfang der 60er Jahre begonnenen Arbeiten führten ihn zur Aufstellung einer Formel des Fuchsins und der ihm zu Grunde liegenden Farbbase. Er lehrte zahlreiche Abkömmlinge des Fuchsins, vor allem die methylirten und aethylirten violetten Fuchsine kennen. A. W. Hofmann setzte voraus, dass die Stickstoffatome die Radicale im Fuchsinmolekül zusammenhalten. Aber schon 1867 sprach Kekulé von der Möglichkeit, dass die Methylgruppen der zur Bildung des Fuchsinmoleküls nöthigen Toluidinmoleküle den Zusammenhalt vermitteln. 1869 nahm K. Zulkowsky in dem Fuchsin drei Amidogruppen an und sah in ihm den Abkömmling eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{14}$. Gestützt auf Versuche von Wanklyn, Caro, Graebe, Dale, Schorlemmer u. a., die vor allem den Zusammenhang von Fuchsin mit Rosolsäure feststellten, brach sich allmählich die Ueberzeugung Bahn, dass das Fuchsin sich von einem höheren aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet. Den „Schlussstein zu jener langen Reihe von experimentellen und speculativen Untersuchungen" bildete die 1878 bewirkte Umwandlung des durch Oxydation von Anilin und p-Toluidin bereiteten Pararosanilins in Triphenylmethan von E. und O. Fischer. In dem aus dem Hauptbestandtheil des Fuchsins, dem Rosanilin, von ihnen dargestellten Kohlenwasserstoff lehrten sie das Diphenyl-m-tolylmethan kennen.

Triphenylmethan (4) entsteht durch die Zersetzung des Tridiazosulfates von Paraleukanilin — in dem Schema ist der Einfachheit halber die Formel des Tridiazochlorides (3) von Paraleukanilin (2) gegeben — mit Alkohol. Behandelt man Triphenylmethan mit concentrirter Salpetersäure, so geht es in p_3-Trinitrotriphenylmethan (5) über, das durch Reduction in p_3-Triamidotriphenylmethan oder Paraleukanilin (2), durch Oxydation in p_3-Trinitrotriphenylcarbinol umgewandelt wird. Oxydirt man Paraleukanilin mit Arsensäure oder reducirt man p_3-Trinitrotriphenylcarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht Pararosanilin (1). Diese Reihe von Reactionen, die auch vom Rosanilin selbst ausgehend durchgeführt wurden (A. **194**, 242), veranschaulicht das folgende Schema:



Pararosanilin entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Toluidin nach dem Arsensäure- oder dem Nitrobenzolverfahren (S. 352). Man hat sich den Verlauf der Reaction wohl so vorzustellen, dass ein Molekül p-Toluidin zu p-Amidobenzaldehyd oxydirt wird, letzterer sich mit zwei Molekülen Anilin zu Paraleukanilin oder p_3-Triamidotriphenylmethan (S. 349) condensirt, aus dem sich schliesslich durch Oxydation das Pararosanilin bildet.

Im Kleinen führt man die Oxydation von Anilin und p-Toluidin zu Pararosanilin zweckmässig mit Quecksilberchlorid aus (B. **24**, 3552). Bemerkenswerth ist die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin

mit CCl_4 auf 230°, wobei CCl_4 das bindende Kohlenstoffatom liefert. Ebenso entsteht mit CHJ_3 das Jodhydrat des Pararosanilins.

Pararosanilin entsteht ferner durch Reduction von p_3-Trinitrotriphenylcarbinol (s. o.), durch Erhitzen von p_3-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Eisenchlorür (B. **15**, 678), durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan mit Anilin und einem Oxydationsmittel (B. **25**, 302), durch Erhitzen von p-Nitrobenzalchlorid mit Anilin (B. **18**, 997), durch Erhitzen von Aurin mit wässerigem Ammoniak auf 120° (B. **10**, 1016, 1123).

Mit salpetriger Säure behandelt geht es in Aurin über. Zersetzt man das Diazochlorid des Pararosanilins mit fein vertheiltem Kupfer, so erhält man Triphenylcarbinol (S. 349) (B. **26**, 2225). Durch conc. Jodwasserstoffsäure wird das Pararosanilin bei 180—200° in Anilin und p-Toluidin gespalten. Beweisend für die p-Stellung von zwei Amidogruppen ist die Umwandlung von p-Rosanilin beim Kochen mit Salzsäure in p_2-Dioxybenzophenon, das auch aus dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Anilin, dem p-Diamidotriphenylmethan (S. 348) entsteht. Das Paraleukanilin, das Reductionsproduct von Pararosanilin, entsteht auch durch Reduction von p_3-Nitrodiamidotriphenylmethan. Die p-Stellung der drei Gruppen in der letzteren Verbindung geht daraus hervor, dass sie durch dieselbe Condensationsreaction aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin entsteht, durch die aus Benzaldehyd und Anilin p-Diamidotriphenylmethan erhalten wird.

Ausser den weiter oben (S. 353) bereits angeführten beiden Constitutionsformeln (I und II) für das Pararosanilinchlorhydrat möge eine dritte (III) aufgestellt werden, die es als p_3-Triamidotriphenylcarbinolchlorid erscheinen lässt:

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2C_6H_4}{NH_2C_6H_4}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4NH.HCl}{\rule{2em}{0.4pt}|}$ (E. u. O. Fischer).

II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2C_6H_4}{NH_2C_6H_4}\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH.HCl$ (Nietzki).

III. $(NH_2C_6H_4)_3.C.Cl$ . . . . (Rosenstiehl, V. v. Richter).

Für die Farbbase wurde ausser der Carbinolformel I′ noch die Formel II′ befürwortet (B. **28**, 205), welche den Thatsachen Rechnung tragen soll, dass das Triamidotriphenylcarbinol eine stärkere Basis ist als das Triamidotriphenylmethan, und dass sich zwei Amidogruppen im Triamidotriphenylcarbinol anders verhalten als die dritte:

I′. $(NH_2C_6H_4)_3C.OH$ II′. $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2C_6H_4}{NH_2C_6H_4}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{——}}{C_6H_4}\!>\!NH_3$.

Die Rosanilinsalze färben mit etwas blauerem Ton als die Pararosanilinsalze (B. **15**, 680).

Homologe Rosaniline wurden bereitet durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und as-Metaxylidin u. a. m. (B. **15**, 1453), durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit o-Toluidin, Reduction und Oxydation des Condensationsproductes (B. **15**, 679) und durch Condensation von p-Nitrodimethylamidobenzhydrol mit m-Toluidin u. s. w. (B. **24**, 553).

Rosanilinsulfosäure, *Säurefuchsin, Fuchsin S.* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei 120° auf Rosanilin.

Alkylirte Pararosaniline. Durch Einführung von Methylresten in die Amidogruppen des Rosanilins erhält man violette Farbstoffe: Methylviolett. Mit der Zahl der Methyle nimmt das Violett einen tiefer blauen Ton an. Man gewinnt diese Farbstoffe durch Methyliren von Pararosanilin und durch Oxydation von Dimethylanilin.

Durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120⁰ werden die Methylviolette zu den Leukoverbindungen reducirt. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie gespalten in Dimethylanilin und methylirte p-Diamidobenzophenone (B. **19**, 108).

Hexamethylpararosanilin, *Krystallviolett* $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$ zeichnet sich vor den niederen Homologen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet einen der Hauptbestandtheile des Methylviolett (s. u.). Es wird 1) durch Condensation aus p-Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 344) und Dimethylanilinchlorhydrat mit wasserentziehenden Mitteln erhalten:

$$CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2 + C_6H_5N(CH_3)_2.HCl = C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_6Cl + H_2O.$$

2) Aus Dimethylanilin mit $COCl_2$ und Al_2Cl_6 oder $ZnCl_2$ (B. **18**, 767; R. 7). In dieser Reaction kann das Phosgen durch Ameisensäure, Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan (I, 386) u. a. m. ersetzt werden (B. **19**, 109). 3) Durch gemeinschaftliche Oxydation von p_2-Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin. 4) Durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylates auf 110—120⁰. 5) Durch Oxydation seiner Leukobase.

p_3-**Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol**, *Krystallviolettbase* $C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, Schmp. 195⁰.

p_3-**Hexamethyltriamidotriphenylmethan**, *Leukokrystallviolett* $CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, Schmp. 173⁰, entsteht durch Reduction von Krystallviolett, durch Condensation von Orthoameisenester und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$, durch Condensation von p_2-Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin.

Methylviolett ist ein Gemenge von Hexamethylpararosanilin mit niedrigeren Methylirungsstufen (B. **19**, 107). Es entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin für sich allein oder gemischt mit Monomethylanilin, durch Jod oder Chloranil, Kupfersulfat oder Kupferchlorid. Wendet man Kupferchlorid an, so ist ein Zusatz von Essigsäure oder von Phenol zweckmässig.

Pentamethylviolett $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$ entsteht durch Oxydation des bei 116⁰ schmelzenden p_3-**Pentamethyltriamidotriphenylmethans** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_6H_4[4]NH.CH_3$, das man aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts, einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett, mittelst der Acetylverbindung abscheidet. Die letztere giebt bei der Oxydation Acetylpentamethylrosanilin einen *grünen* Farbstoff (B. **16**, 2906).

Tetramethylviolett entsteht durch Oxydation des bei 152⁰ schmelzenden p_3-**Amidotetramethyldiamidotriphenylmethans**, eines **Tetramethylparaleukanilins** $NH_2[4]C_6H_4CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, eine Verbindung, die man durch Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün (S. 351) erhält. Die Acetylverbindung des Tetramethylparaleukanilins giebt wie die Acetylverbindung des Pentamethylparaleukanilins (s. o.) bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff.

Methylgrün, *Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids* $Cl(CH_3)_3N[4]C_6H_4C{<}{C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \atop C_6H_4[4]N(CH_3)_2Cl}$ entsteht durch Einwirkung von Chlormethyl auf eine 40⁰ warme alkoholische Lösung von Methylviolett unter schrittweisem Zusatz von Natronlauge.

Alkylirte Rosaniline. Erhitzt man Rosanilin mit Jodmethyl, Chlormethyl, Jodaethyl oder Chloraethyl und Methyl- oder Aethylalkohol, so werden drei Amidwasserstoffe durch Methyl- oder Aethylradicale vertreten. Die Methylbase bildet violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze: *Hofmanns Violett, Dahlia,* die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Die violetten Farbstoffe geben durch Anfnahme einer weiteren Methyl- oder Aethylgruppe tetraalkylirte Rosanilinjodide, die noch ein Molekül Jodmethyl oder Jodaethyl addiren und damit die **Jodgrüne** bilden, z. B. Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodides $C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J.CH_3J + H_2O$, das durch das Methylgrün aus der Farbentechnik verdrängt wurde.

Ein anderer grüner Rosanilinfarbstoff, das sog. **Aldehydgrün** (Usèbe, J. pr. Ch. **92**, 337), wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Dasselbe wird von einigen für ein Chinaldin-derivat, von anderen für ein Trialdol-Pararosanilin (B. **24**, 1700) gehalten.

Phenylirte Pararosaniline. In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst $COCl_2$ etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 oder Oxalsäure auf 120° das sog. **Diphenylaminblau** gewonnen, das identisch ist mit dem aus Pararosanilin mit Anilin entstehenden **Triphenyl-pararosanilin** $C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)_3$ (B. **23**, 1964). Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze seiner Mono- und Disulfosäure als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ entsteht auf ähnliche Weise mittelst Perchlorkohlensäuremethylester $Cl.CO_2.CCl_3$ **Trimethyl-triphenylpararosanilin** $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)C_6H_5]_3$ (B. **19**, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit $COCl_2$ das HCl-Salz des **Hexaphenyl-pararosanilins** $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ (B. **19**, R. 758). Durch Erhitzen von Carbazol (s. d) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylaminderivate analoge **Tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ (B. **20**, 1904).

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von Rosanilinchlorhydrat mit Anilin oder Toluidinen, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des **Triphenylrosanilins** $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen: *lösliches Blau.* Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin (S. 65).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das **Trihydrazin**-derivat entsteht das sog. *Roshydrazin* $C(OH)(C_6H_5.NH.NH_2)_3$, aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rothe und blaue Farbstoffe entstehen (B. **20**, 1557).

3. Phenolderivate der Triphenylmethane. Die Phenolderivate der Triphenylmethane entstehen 1) aus den entsprechenden Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen, 2) durch ähnliche Condensationen wie die Amidoverbindungen, wenn man an Stelle der Aniline: Phenole verwendet, 3) durch Reduction der Phenolcarbinole, in die sie durch Oxydation umgewandelt werden.

Monoxytriphenylmethane. Hierher gehört das **o-Diphenylkresol,** *o-Oxytriphenylmethan* $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]OH$, Schmp. 118°, aus o-Amidotriphenylmethan (A. **241**, 367). Durch Condensation von Salicylaldehyd und Anisaldehyd mit Anilinsulfat oder Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wurden *Oxydiamidotriphenylmethane* erhalten (B. **14**, 2522; **16**, 1307).

Die **Di-** und **Trioxytriphenylmethane** geben bei der Oxydation Di- und Triphenolcarbinole, die meist Farbstoffcharakter besitzen. Man nennt die in zwei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole, die dem Malachitgrün entsprechen: Benzeïne, und die zugehörigen Dioxytriphenylmethane: Leukobenzeïne, während man die in drei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole als Aurine oder Rosolsäuren und die zugehörigen Trioxytriphenylmethane als Leukaurine und Leukorosolsäuren bezeichnet.

p_2-Dioxytriphenylmethan, *Leukobenzeïn, Leukobenzaurin* $C_6H_5CH\langle(C_6H_4[4]OH)_2$, Schmp. 161°, entsteht 1) aus p_2-Diamidotriphenylmethan (S. 348) (A. **206**, 153), 2) durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol mit Schwefelsäure (B. **22**, 1944), 3) durch Reduction von Benzaurin (A. **217**, 230). **Dioxydimethyltriphenylmethan** $C_6H_5CH[C_6H_3(OH)CH_3]_2$, Schmp. 170° (A. **257**, 70). **Phenyldithymolmethan,** Schmp. 166°.

Ueber Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen s. B. **24**, R. 562.

p_3-Trioxytriphenylmethan, *Leukaurin,* [*Triphenylolmethan*] $CH\langle(C_6H_4[4]OH)_3$ entsteht durch Reduction von Aurin, seinem Carbinolanhydrid mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure. Farblose Prismen, die sich an der Luft roth färben (A. **166**, 286; **194**, 136; **202**, 198). Triacetat, Schmp. 138° (B. **11**, 1117).

Leukorosolsäure $(HO[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]OH[3]CH_3$ entsteht durch Reduction von Rosolsäure. Triacetat, Schmp. 148° (A. **179**, 198).

4. Phenolderivate des Triphenylcarbinols. A. **Benzeïne** (s. o.) entstehen durch Condensation von Benzotrichlorid mit ein- und mehrwerthigen Phenolen, in denen die p-Stellung zu einem Hydroxyl nicht substituirt ist, wie in o- und m-Kresol, Resorcin, Brenzcatechin; p-Kresol, Hydrochinon u. a. zeigen die Reaction nicht (B. **23**, R. 340). Ferner bilden sie sich durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen, der entsprechenden Oxytriphenylmethane.

Die Benzeïne sind meist rothe, metallglänzende Körper, die sich beim Kochen in Natriumbisulfitlösung lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. In Alkalien lösen sie sich zu meist roth oder violett gefärbten Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden.

p_2-Dioxytriphenylcarbinol, *Phenolbenzeïn, Benzaurin* $C_6H_5.C\langle{C_6H_4OH \atop C_6H_4.O}$ (mit Brücke zwischen C und O) oder $C_6H_5C\langle{C_6H_4OH \atop C_6H_4{=}O}$ entsteht: 1) durch Oxydation von p-Dioxytriphenylme-

than, in das es durch Reduction übergeht, 2) durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol, ähnlich der Bildung der Malachitgrüne (A. **217**, 223). Ziegelrothes Krystallpulver. Es zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Benzol und p-Dioxybenzophenon (S. 344), das weiter zerfällt in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Diacetat Schmp. 119°.

p_2-**Dioxy-m_2-dimethyltriphenylmethan,** o-*Kresolbenzeïn* $C_6H_5.C(OH).[C_6H_3[3]CH_3[4]OH]_2$, Schmp. 220—225° (A. **257**, 69).

Resorcinbenzeïn $C_{38}H_{30}O_9 = \begin{matrix} C_6H_5C[C_6H_3(OH)_2]_2 \\ \vert \\ O \\ \vert \\ C_6H_5C[C_6H_3(OH)_2]_2 \end{matrix}$ entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Resorcin auf Benzotrichlorid mit Wasser (A. **217**, 234) und aus Benzoësäure mit Resorcin durch $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **48**, 387). **Dinitroresorcinbenzeïn** s. B. **26**, 2064.

Rosamine. Als Abkömmlinge von Diamidobenzeïnen kann man die Rosamine auffassen, die durch Einwirkung von Monalkyl- und Dialkyl-m-amidophenolen auf Benzotrichlorid entstehen. Während die mit den Phenolen gebildeten Benzeïne nur schwache Farbstoffe sind, deren Alkalisalze schon durch CO_2 leicht zerlegt werden, sind die Chlorhydrate der Rosamine rothe und violette Farbstoffe, die mit den *Rhodaminen* (S. 365) grosse Aehnlichkeit zeigen, aber blaustichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen (B. **22**, 3001). Sie entstehen auch durch Erhitzen von Resorcinbenzeïn mit Dimethyl- und Diaethylamin.

Rosaminchlorid $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]N(CH_3)_2 \\ [2] \end{matrix}\right. \\ \diagdown C_6H_3\left\{\begin{matrix}[2] \\ [4]N(CH_3)_2Cl \end{matrix}\right. \end{matrix} \!\!>O$ wird aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhalten. Es bildet schwarzrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex.

B. **Aurine und Rosolsäuren** sind die den Rosanilinen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die freien p_3-Trioxytriphenylcarbinole sind nicht bekannt, sondern erleiden, aus ihren Salzen abgeschieden, eine intramolekulare Anhydridbildung.

Diese Carbinolanhydride sind gelb gefärbt, ihre Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser. Sie lassen sich auf der Zeugfaser nur unvollkommen fixiren und finden nur in Form ihrer Lacke in der Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure, *gelbes Corallin* $\begin{matrix} HO[4]C_6H_4 \\ HO[4]C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4[4] \\ \rule{2em}{0.4pt} \end{matrix}\!\!>O$ entsteht 1) durch Zersetzen der Pararosanilindiazosalze (S. 353) mit Wasser (A. **194**, 301), 2) durch Condensation von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (B. **11**, 1350), 3) durch Condensation von Phenol und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **23**, 549), 4) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure ($^2/_3$ Th.) mit Schwefelsäure ($^1/_2$ Th.) auf 130—150° (A. **202**, 185). Ueber Nebenproducte bei der Darstellung des Aurins nach Bildungsweise 4) und Trennung von denselben s. A. **194**, 123; **196**, 77.

Das Aurin löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelbrother Farbe, bildet dunkelrothe, metallglänzende Krystalle und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe. Mit Alkalibisulfiten bildet es leicht lösliche farblose Verbindungen, die durch Säuren und durch Alkalien zerlegt werden. Mit Chlorwasserstoff bildet Aurin krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Reduction geht es in p_3-Trioxytriphenylmethan oder Leukaurin

(S. 357) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250⁰ zerfällt es in p_2-Dioxybenzophenon und Phenol.

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150⁰ wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct, in dem nur eine oder zwei Hydroxylreste gegen Amidgruppen ausgetauscht sind, entsteht *Paeonin* oder *rothes Corallin*. Ebenso entsteht mit Anilin und als Zwischenproduct das *Azulin*.

Rosolsäure, inneres Anhydrid des p_3-*Trioxydiphenyl*-m-*tolylcarbinols* $C_{20}H_{16}O_3$. Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser (A. **179**, 192), ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$ mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt, aus der sie durch Oxydation erhalten werden kann (B. **26**, 254).

Trioxyaurin $C_{19}H_{14}O_6$ entsteht aus Brenzcatechin und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (B. **26**, 255). **Resaurin** $C_{19}H_{14}O_6$, ebenso dargestellt mit Resorcin (J. pr. Ch. [2] **28**, 547). **Orcinaurin** $C_{22}H_{18}O_5$ (J. pr. Ch. [2] **25**. 277; B. **13**, 546).

Eupittonsäure, *Eupitton*, *Hexamethoxyaurin* $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$ entsteht durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung eines Gemenges der Dimethyläther von Pyrogallussäure: $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ und Methylpyrogallussäure $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Es ist ein Aurin, das sechs Methoxylgruppen enthält. Es bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200⁰ unter Zersetzung schmelzen. In Alkalien löst es sich mit tiefblauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden (B. **12**, 2216). Die Entstehung des blauen Barytsalzes beobachtete Reichenbach 1835 beim Stehen gewisser mit Barytwasser versetzter Fractionen des Buchenholztheerkreosots und nannte es *Pittakall* (von πίττα, Pech, Theer und κάλλος, Schönheit abgeleitet).

Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet die Eupittonsäure, ähnlich wie Aurin, ein *Hexamethoxyrosanilin*.

5. und **6. Alkohole** und **Aldehyde des Triphenylmethans** sind wenige bekannt: **Phenolphtalol** $(HOC_6H_4)_2CHC_6H_4[2]CH_2OH$, Schmp. 190⁰, wurde aus Phenolphtaleïn (S. 362) mit Natriumamalgam erhalten (A. **202**, 87).

p-Diphenylmethyl-benzaldehyd $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4CHO$, Sdep. 190—195⁰ [46 mm), entsteht durch Condensation von Terephtalaldehyd und Benzol mit conc. Schwefelsäure (B. **19**, 2029).

7. Carboxylderivate des Triphenylmethans.

Triphenylmethancarbonsäuren entstehen: 1) durch Reduction von Triphenylcarbinolcarbonsäuren und 2) aus ihren Nitrilen, die man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyanbenzalchloride (S. 231) und Benzol darstellt.

Triphenylmethan-o-carbonsäure, *Benzolphtalin* (s. Phtaleïne S. 361) $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 162⁰, isomer mit Triphenylessigsäure (S. 368) entsteht durch Reduction von Diphenylphtalid (2) (S. 360), dem Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure (A. **202**, 52) und aus seinem Nitril. Sie wird durch Chromsäure zu Diphenylphtalid oxydirt, mit Barythydrat erhitzt in CO_2 und Triphenylmethan zerlegt. Schwefelsäure wandelt sie in Phenylanthranol (3) (s. d.) um:

(2) $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_4[2]CO}{O——|}$ ⟶ (1) $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_4[2]CO_2H}{H}$ ⟶ (3) $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)}{C(OH)}>C_6H_4$.

o-**Cyantriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CN$, Schmp. 89⁰, Sdep. 270⁰ bis 285⁰ (70—85 mm). Darstellung s. o. (B. **24**, 2572).

p_2-**Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure** $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4]_2 CH.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 200⁰, aus Tetramethyldiamidodiphenylphtalid (S. 361) (A. **206**, 101).

Triphenylmethan-p-carbonsäure, Schmp. 161⁰, Nitril, Schmp. 91⁰ (B. **26**, 3079). **Methyltriphenylmethancarbonsäuren** s. B. **16**, 2364; **19**, 3064; A. **234**, 242.

Oxytriphenylmethancarbonsäuren entstehen durch Reduction der Oxytriphenylcarbinolcarbonsäuren. Aus den Lactonen der entsprechenden Oxytriphenylcarbinol-o-carbonsäuren (S. 361) wurden **p-Oxytriphenylmethan-o-carbonsäure** $\frac{HO[4]C_6H_4}{C_6H_5}>CH.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 210⁰ (B. **13**, 1616) und p_2-**Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure**, *Phtalin* $[HO[4]C_6H_4]_2CH.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 225⁰ (A. **202**, 36, 153) erhalten. Mit conc. Schwefelsäure behandelt gehen sie in die entsprechenden Oxyphenylanthranole (s. d.) über.

Hydrofluoransäure $C_6H_4\begin{cases}[1]CH<\begin{matrix}C_6H_4[2]\\C_6H_4[2]\end{matrix}>O\\ [2]CO_2H\end{cases}$, Schmp. 226—228⁰, entsteht durch Reduction von Fluoran und von Tribromfluoran (S. 363). Durch Destillation über Kalk geht die Hydrofluoransäure in *Xanthon* (s. d.) und Benzol, durch Destillation über Baryt oder Natronkalk in Diphenylenphenylmethan (S. 414) über (B. **25**, 3586).

Fluorescin, p_2-**Dioxyhydrofluorancarbonsäure**, Reductionsproduct von Fluoresceïn (S. 363).

8. Carboxylderivate des Triphenylcarbinols, Phtalide.

Von diesen Verbindungen sind die o-Carboxylderivate besonders bemerkenswerth. Sie sind in freiem Zustand nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab unter Bildung von Lactonen, die man als diphenylirte Phtalide (S. 227, 345) auffassen kann.

Diphenylphtalid, *Triphenylcarbinol-o-carbonsäurelacton* $C_6H_4\begin{cases}[1]C=(C_6H_5)_2\\ [2]COO\end{cases}$, Schmp. 115⁰, entsteht 1) durch Oxydation von Triphenylmethan-o-carbonsäure, 2) in kleiner Menge aus Phtalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl, 3) aus Phtalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Die dritte Bildungsweise dient zur Darstellung des Diphenylphtalids, das man anfangs für o-Phtalophenon (S. 347) hielt, bis in ihm ein Lacton, der Grundkörper der Phtaleïne, erkannt wurde.

Bei der dritten Bildungsweise des Diphenylphtalids kann man das Phtalylchlorid auch durch Phtalsäureanhydrid ersetzen, wodurch zunächst o-Benzoylbenzoësäure entsteht, die bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphtalid übergeht. Besser als die freie o-Benzoylbenzoësäue ist ihre Acetylverbindung zur Diphenylphtalidbildung geeignet (S. 346) (B. **14**, 1865).

Kocht man Diphenylphtalid mit Alkalien, so geht es in Salze der

Triphenylcarbinol-o-carbonsäure über, aus deren Lösung durch Säuren wieder das Diphenylphtalid abgeschieden wird. Durch Zinkstaub wird die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-o-carbonsäure reducirt.

Anilid $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C\diagdown\!\!=(C_6H_5)_2 \\ [2]CO.NHC_6H_5\end{array}\right.$ Schmp. 189⁰ und Hydrazid $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C\diagdown\!\!=(C_6H_5)_2 \\ [2]CON_2HC_6H_5\end{array}\right.$ Schmp. 230⁰, entstehen beim Kochen von Diphenylphtalid mit Anilinchlorhydrat (B. **27**, 2793) und mit Phenylhydrazin (B. **26**, 1273).

Beim Nitriren von Diphenylphtalid entstehen zwei Dinitrodiphenylphtalide, aus denen zwei Diamidodiphenylphtalide erhalten wurden (A. **202**, 66).

p_2-Tetramethyldiamidodiphenylphtalid $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C\diagdown\!\!=[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2 \\ [2]COO\end{array}\right.$ Schmp. 190⁰, wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ erhalten. Ersetzt man bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid durch Phtalylchlorid, so entsteht zugleich eine isomere Verbindung, das sog. *Phtalgrün,* wahrscheinlich ein Phenylanthracenderivat (A. **206**, 93).

Triphenylcarbinol-m-carbonsäure, Schmp. 161⁰, und **Triphenylcarbinol-p-carbonsäure**, Schmp. 200⁰, bilden sich bei der Oxydation von Diphenyl-m-tolylmethan und Diphenyl-p-tolylmethan mit Chromsäure in Eisessig, letztere auch durch Oxydation von p-Diphenylmethyl-benzaldehyd (S. 359) und von Triphenylmethan-p-carbonsäure (S. 360) (B. **16**, 2369; **26**, 3081).

Phenyl-p-tolylphtalid, aus Acetyl-o-benzoylbenzoësäure, Toluol und Aluminiumchlorid (B. **14**, 1867). Isomere methylirte Diphenylphtalide wurden durch Oxydation von Diphenyl-m- und -p-xylylmethan (S. 347) erhalten. **Ditolylphtalid**, Schmp. 116⁰.

Carboxylderivate der Oxytriphenylcarbinole. Von besonderer Bedeutung sind die Abkömmlinge des Phtalids mit zwei Phenolresten, die von Baeyer 1871 entdeckten sog. **Phtaleïne**, zu denen technisch werthvolle Farbstoffe gehören. Den Uebergang von dem Diphenylphtalid zu den Phtaleïnen bildet das:

Benzolphenolphtalid $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C\begin{array}{l}\diagup C_6H_4OH \\ - C_6H_5 \\ \diagdown\end{array} \\ [2]COO\end{array}\right.$ Schmp. 155⁰, das aus o-Benzoylbenzoësäure, Phenol und Zinnchlorid entsteht (B. **13**, 1608). Benzolresorcinphtalid Schmp. 175⁰, Benzolpyrogallolphtalid Schmp. 189⁰ (B. **14**, 1859).

Die **Phtaleïne** entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und Phenolen (2 Mol.) mit conc. Schwefelsäure, oder Zinnchlorid bei 120⁰, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 115⁰. Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleïne erleiden meist Anhydridbildung durch Austritt von Wasser aus zwei Phenolhydroxylen, die an verschiedenen Benzolresten stehen (A. **212**, 347). Auch bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol entsteht neben dem p_2-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtaleïn das Anhydrid des o_2'-Dioxydiphenylphtalids, das sog. Fluoran. Diese Phtaleïnanhydride, deren einfachstes das *Fluoran* ist, enthalten einen dem Xanthonring ähnlichen Ring.

Die freien Phtaleïne sind meist farblose, krystallinische Körper, die sich in verdünnten Alkalien auflösen unter Bildung stark gefärbter Flüssigkeiten. Durch Säuren, selbst durch CO_2, werden die Phtaleïne aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Zusatz concentrirter Alkalilaugen verschwinden die Färbungen, beim Verdünnen mit Wasser erscheinen sie wieder.

Um die Aehnlichkeit der Phtaleïne mit den Aurinen oder Rosanilinen in der Formel hervortreten zu lassen, nimmt man an, dass zwar die freien farblosen Phtaleïne den Lactonring enthalten, aber in ihren gefärbten Alkalisalzlösungen der Lactonring nicht mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem einen Benzolrest in chinoïder Bindung befinden, eine Ansicht, die durch die Gewinnung des Phtaleïnoxims (s. u.) gestützt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\ \diagdown\end{matrix}\\ [2]C\,O\,O\end{cases}$$

freies Phenolphtaleïn

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}-C_6H_4OH\\-C_6H_4\!>\!O\end{matrix}\\ [2]CO_2H\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}<C_6H_4OH\\=C_6H_4=O\end{matrix}\\ [2]CO_2H\end{cases}$$

Phenolphtaleïn in den gefärbten Alkalisalzen.

Durch Reduction gehen die Phenolphtaleïne in Oxytriphenylmethancarbonsäuren über, die sog. *Phtaline* (S. 360), aus denen sich durch conc. Schwefelsäure Oxyphenylanthranolabkömmlinge, die sog. *Phtalidine*, bilden. Durch Oxydation werden die Phtalidine in *Phtalideïne* oder Oxyphenyloxanthranolabkömmlinge verwandelt. Am Beispiel des Phenolphtaleïns veranschaulicht das folgende Schema diese Uebergänge:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\ \diagdown\end{matrix}\\ [2]C\,O\,O\end{cases} \xrightarrow[+2H]{} C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-H\end{matrix}\\ [2]COOH\end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_4\begin{cases}[1]\overset{C_6H_4OH}{C}[1]\\ \quad |\\ [2]\underset{OH}{C}[2]\end{cases}C_6H_3OH \xrightarrow[+O]{} C_6H_4\begin{matrix}\diagup \overset{C_6H_4OH}{C}(OH)\diagdown\\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}C_6H_3OH$$

Phtaleïn, p₂-Dioxydiphenylphtalid	Phtalin, p₂-Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure	Phtalidin, Dioxyphenylanthranol	Phtalideïn, Dioxyphenyloxanthranol.

Phenolphtaleïn, p_2-*Phtaleïn*, p-*Dioxydiphenylphtalid* $C_{20}H_{14}O_4$ (Constitution s. o.) schmilzt bei 250^0, bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallkrusten, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen. Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von CO_2 mittelst Baryt (B. **17**, 1097). Es entsteht aus p_2-Diamidodiphenylphtalid mit salpetriger Säure, aus dem entsprechenden Phtalin (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft, oder mit Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat, und wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Zinnchlorid bei 115—120^0 dargestellt. Als Nebenproduct entsteht hierbei das in Alkalilauge unlösliche o_2-Dioxydiphenylphtalidanhydrid (A. **202**, 68). Durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn zu Phtalin (s. o. und S. 360) reducirt, beim Schmelzen mit Kali in p_2-Dioxybenzophenon und Benzoësäure gespalten.

Lactonabkömmlinge des Phenolphtaleïns: **Diacetylphenolphtaleïn**, Schmp. 143°. **Phenolphtaleïnanilid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}(C_6H_4.OH)_2 \\ [2]CONC_6H_5\end{matrix}\right.$, Schmp. 279° (B. **26**, 3077). **Tetrabromphtaleïn** $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ schmilzt bei 220—230° unter Zersetzung.

Chinoïde Abkömmlinge des Phenolphtaleïns sind die gefärbten Alkalisalze, ferner das **Phenolphtaleïnoxim** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH \\ C_6H_4{=}N.OH\end{matrix} \\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$ ein gelbes Krystallpulver, das bei 212° unter Zersetzung schmilzt und durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Phenolphtaleïnlösung entsteht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol (B. **26**, 172). **Tetrabromphtaleïnoxim** (B. **26**, 2260).

Fluoran, o_2-*Phenolphtaleïnanhydrid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\begin{matrix}C_6H_4[2] \\ C_6H_4[2]\end{matrix}\}O \\ [2]COO\end{matrix}\right.$ Schmp. 173—175°, entsteht neben p_2-Phenolphtaleïn bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol. Durch Reduction geht das Fluoran in Hydrofluoransäure (S. 360), durch Destillation über Zinkstaub in Diphenylenphenylmethan über (B. **25**, 3586). Anil $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}(C_6H_4)_2O \\ [2]CON.C_6H_5\end{matrix}\right.$, Schmp. 242° (B. **27**, 2793). **Tribromfluoran** $C_{20}H_{19}Br_3O_3$, Schmp. 298—300°, wird durch Einwirkung von PBr_5 auf Fluoresceïn erhalten und geht durch Reduction mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Hydrofluoransäure über (B. **25**, 1388).

Als **Fluoresceïne** bezeichnet man die o-Phtaleïnanhydride, die durch Condensation von Phtalsäureanhydriden mit Resorcin entstehen und sich durch prachtvolle Fluorescenz, besonders ihrer alkalischen Lösungen, auszeichnen (Baeyer, A. **183**, 1).

Phtalsäureanhydrid kann man auch durch die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren ersetzen. Bernsteinsäure-, Maleïnsäure-, Citraconsäureanhydrid liefern mit Resorcin condensirt die entsprechenden Fluoresceïne; vgl. auch Naphtalsäure S. 405 (B. **15**, 883; **18**, 2864; **24**, R. 763; **26**, R. 542).

Fluoresceïn, Resorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5$ wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 Th.) mit Resorcin (7 Th.) für sich auf 200°, oder mit wasserfreier Oxalsäure (B. **17**, 1079) auf 110—117° erhalten. Es bildet aus alkalischer Lösung gefällt gelbrothe Flocken $C_{20}H_{14}O_6$, die leicht Wasser verlieren und in $C_{20}H_{12}O_5$ übergehen, das aus Alkohol, indem es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löst, als dunkelrothes Pulver gewonnen wird. Die alkalische Lösung ist dunkelroth, wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Durch Reduction geht das Fluoresceïn in Fluorescin (S. 360), mit PCl_5 in Fluoresceïnchlorid, p_2-Dichlorfluoran (s. Rhodamine S. 365) über (A. **183**, 18).

Baeyer schrieb dem Fluoresceïn die Constitutionsformel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}(C_6H_3OH)_2O \\ [2]COO\end{matrix}\right.$ zu. Man war anfangs geneigt anzunehmen, dass der

Phtalsäurerest die beiden m-Wasserstoffatome [5] in den Resorcinmolekülen ersetzt. R. Meyer wies nach, dass das Fluoresceïn ein Dioxyderivat des o-Phenolphtaleïnanhydrids ist, dem er deswegen den Namen *Fluoran* (S. 363) gab, dass also der Phtalsäurerest jedenfalls zu je einer Hydroxylgruppe der Resorcinmoleküle in o-Stellung steht, zwischen diesen Hydroxylgruppen findet Anhydridbildung statt. R. Meyer wandelte das Fluoresceïn (1) mit PBr_5 in Tribromfluoran (2) um, das ebenso wie Fluoran (4) selbst durch Reduction in Hydrofluoransäure (3) übergeht. Fluoresceïn und Fluoran enthalten einen dem Xanthonring nahestehenden Ring; in der That lässt sich die Hydrofluoransäure (S. 360) in Xanthon und Benzol spalten:

$$(1)\ C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}C_6H_3(OH)[2]\\C_6H_3(OH)[2]\end{matrix}\Big\}O\\ [2]COO\end{cases} \rightarrow (2)\ C_{20}H_9Br_3O_3 \rightarrow (3)\ C_6H_4\begin{cases}[1]CH\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}O\\ [2]COOH\end{cases} \leftarrow (4)\ C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}O\\ [2]COO\end{cases}$$

Die starke Färbung des Fluoresceïns selbst veranlasste Bernthsen und nach ihm andere, dem freien Fluoresceïn und seinen gefärbten Abkömmlingen eine chinoïde Constitution (s. Phenolphtaleïn) zuzuschreiben und von der Lactonformel des Fluoresceïns nur die ungefärbten Verbindungen abzuleiten. Das Fluoresceïn und seine gefärbten Abkömmlinge sind durch diese Auffassung mit den Aurinen und Rosanilinen in Beziehung gebracht.

Schmilzt man Fluoresceïn mit Aetznatron, so zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphtaleïn oder Dioxybenzoylbenzoësäure, letztere giebt mit Brom in Eisessig Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, die mit rauchender Schwefelsäure in Dibromxanthopurpurin übergeht und auch aus Eosin entsteht. Daraus folgt, dass das Monoresorcinphtaleïn 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure ist, denn, wenn es 2,6-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure wäre, so könnte eine Anthrachinoncondensation nicht stattfinden (Heller, B. **28**, 314).

Lactonabkömmlinge des Fluoresceïns: **Fluoresceïnanilid** $C_{20}H_{17}NO_4$. Dimethyläther des Anilids, farblos, Schmp. 207°, geht durch Kochen mit Schwefelsäure in farblosen **Fluoresceïndimethyläther**, Schmp. 198°, über (B. **28**, 396).

Chinoïde Abkömmlinge des Fluoresceïns: **Fluoresceïncarboxylaethyläther**, Schmp. 247°, entsteht durch Oxydation von **Fluoresceïnaethyläther**, Schmp. 196° (S. 360), und bildet grün schillernde Krystalle. Mit Alkoholat und Bromaethyl geht der Fluoresceïncarboxylaethyläther in den bei 159° schmelzenden gefärbten **Diaethyläther** über, dunkelgelbe Nadeln. **Dimethyläther**, Schmp. 208°, aus Fluoresceïn mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl (B. **28**, 396).

Substituirte Fluoresceïne. Während das Fluoresceïn selbst als Farbstoff nicht brauchbar ist, kann man aus ihm durch Einführung von Halogenen und von Nitrogruppen Farbstoffe von auffallender Schönheit darstellen. Geht man dabei vom Fluoresceïn aus, so findet die Substitution in den Resorcinresten statt.

Eosin, *Tetrabromfluoresceïn* $C_{20}H_8Br_4O_5$, aus Fluoresceïn in Eisessig mit Brom. Gelbrothe Krystalle aus Alkohol. Kalium- und Natriumsalz bilden die wasserlöslichen Eosine des Handels, die Wolle und Seide prachtvoll roth färben, letztere mit gelbrother Fluorescenz (1873 Caro).

Erythrosin, *Tetrajodfluoresceïn* $C_{20}H_8J_4O_5$.

Safrosin, Eosinscharlach, *Dibromdinitrofluoresceïn* $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ entsteht aus Dinitrofluoresceïn mit Brom und aus Di- oder Tetrabromfluoresceïn mit Salpetersäure (A. **202**, 68).

Um zu den im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen zu gelangen, condensirt man gechlorte Phtalsäureanhydride mit Resorcin (Noelting). Aus den gechlorten Fluoresceïnen stellt man die gleichzeitig in den Resorcinresten gebromten und gejodeten Fluoresceïne dar:

Phloxine, *Tetrabromdichlor-* und *Tetrabromtetrachlorfluoresceïn* $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$, **Rose bengale**, *Tetrajodtetrachlorfluoresceïn.*

Auch *Brenzcatechin* (B. 22, 2197), *Hydrochinone*, *Orcine*, *Phloroglucin* hat man mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

Pyrogallolphtaleïn, **Galleïn** $C_{20}H_{10}O_7$ entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure auf 200°. Grün schillernde Krystalle, die sich in Alkohol und in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Galleïn in **Coeruleïn** (A. 209, 249).

Rhodamine nennt man die Phtaleïne des m-Amidophenols und seiner Abkömmlinge; sie sind ähnlich wie das Fluoresceïn constituirte prachtvolle rothe Farbstoffe. Das einfachtste Rhodamin entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenolchlorhydrat mit conc. Schwefelsäure auf 190° (B. 21, R. 682).

Weit stärker gefärbt als das Chlorhydrat, dieses einfachsten Rhodamins, sind die **alkylirten Rhodamine**, die 1) durch Erhitzen des einfachen Rhodaminchlorhydrats mit Alkyljodiden, 2) leichter durch Condensation von alkylirten und phenylirten m-Amidophenolen mit Phtalsäureanhydrid (B. 21, R. 682, 920; 22, R. 788), 3) durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid, Schmp. 252°, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Fluoresceïn, mit Dialkylaminen (B. 22, R. 625, 789) erhalten werden. Anisoline, Alkyläther der Rhodamine (?) s. B. 25, R. 866. Succinrhodamin, aus Bernsteinsäureanhydrid und m-Amidophenol (B. 23, R. 532).

Was über die Constitution des Fluoresceïns bemerkt wurde, gilt auch für die Rhodamine. Man kann die Namengebung der Fluoresceïne und Rhodamine einheitlich gestalten, wenn man die Körper mit der Atomgruppe $-C{<}^{C_6H_4>O}_{C_6H_3=O}$ als *Fluorone*, diejenigen mit der Atomgruppe $-C{<}^{C_6H_4>O}_{C_6H_3=NH}$ als *Fluorime* bezeichnet (B. 27, 2987).

IV. Diphenylaethangruppe.

Vom Diphenylmethan leiten sich homologe Reihen, abgesehen von der Substitution in den Benzolresten, einmal dadurch ab, dass H-Atome des Methanrestes durch Alkylgruppen ersetzt werden: Diphenylmethyl-, Diphenyldimethyl-, Diphenylaethyl-, Diphenylpropylmethan u. s. w., andrerseits dadurch, dass sich zwischen die beiden Benzolreste neue C-Atome einschieben: ω,ω-Diphenylaethan oder Dibenzyl, ω,ω-Diphenylpropan, ω,ω-Diphenylbutan, ω,ω-Diphenylpentan u. s. w. Eine scharfe Gliederung gestattet die ungleichmässige experimentelle Ausarbeitung des Stoffes nicht. Es ist im Folgenden die Gruppe des as-Diphenylaethans oder Diphenylmethylmethans vorangestellt, deren Glieder sich im Verhalten an das Diphenylmethan und dessen Derivate

anschliessen, daneben aber in mannigfachen genetischen Beziehungen zur Dibenzylgruppe stehen; vgl. Benzilsäure, Diphenylacetaldehyd, Stilben, Tolan. Darauf folgt die wichtige Gruppe des Dibenzyls oder sym. Diphenylaethans, weiterhin die ω,ω-Diphenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexangruppe. Mit den Grundkohlenwasserstoffen der einzelnen Gruppen sind die in den Benzolresten oder in der Seitenkette alkyl- oder phenylsubstituirten Abkömmlinge verknüpft, auf die gesättigten folgen jeweilig die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

A. as-**Diphenylaethanderivate** entstehen allgemein durch Condensation von Aldehyd, gechlorten Aldehyden, Glyoxylsäure u. a. mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen oder tertiären Anilinen, ähnlich wie Diphenylmethane (S. 338) sich mittelst Methylal, Methylenjodid u. s. w. bilden: $CH_3CHO + 2C_6H_6 \longrightarrow CH_3CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Durch Oxydation geben alle hierher gehörigen Substanzen Benzophenon oder dessen Derivate.

as-Diphenylaethan $(C_6H_5)_2CHCH_3$, Sdep. 269° (145° bei 13 mm), entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit gekühlter Schwefelsäure, ferner aus Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2, s-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBrCH_3$ oder Styrol mit Benzol und Al_2Cl_6. Durch Chromsäuremischung wird das as-Diphenylaethan unter Abspaltung der Methylgruppe zu Benzophenon (S. 341) oxydirt; Einwirkung von Aluminiumchlorid s. B. 27, 3238. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das as-Diphenylaethan nicht in den Benzolresten, sondern in der Seitenkette nitrirt: es entstehen **Diphenylaethylenglycolmononitrit** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2ONO$, Schmp. 100°, **Diphenylvinylnitrit** $(C_6H_5)_2C{=}CH.ONO$, Schmp. 86°, und ein bei 148—149° schmelzendes Dinitrit, das vielleicht ein Diphenylaethylenabkömmling ist. Die drei Verbindungen besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen, sie bilden gelbe Krystalle und gehen bei der Oxydation in Benzophenon über (A. 233, 330).

as-Phenolphenylaethan $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_4OH$, Schmp. 58°, entsteht aus Phenol und Styrol mittelst Schwefelsäure; ähnlich verhalten sich die homologen Phenole, Naphtole u. s. w. gegen Styrol (B. 24, 3891). **as-Diphenolaethan** $(C_6H_4OH)_2CHCH_3$. Schmp. 122°, aus Adehyd mit Phenol (B. 19, 3009).

as-Diphenylmonochloraethan $(C_6H_5)_2CHCH_2Cl$, Oel, **Diphenyldichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCHCl_2$, Schmp. 80°, **Diphenyltrichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCCl_3$, Schmp. 64°, bilden sich aus Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd (Chloral) mit Benzol und Schwefelsäure. Mit Alkali entstehen aus diesen Substanzen durch HCl-Abspaltung:

as-Diphenylaethylen $(C_6H_5)_2CH{:}CH_2$, Schmp. 40°, Sdep. 277°, welches auch aus as-Dibromaethylen $CBr_2{:}CH_2$ mit Benzol und Al_2Cl_6 gewonnen wird, **Diphenylmonochloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CHCl$, Schmp. 42°, Sdep. 298°, und **Diphenyldichloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CCl_2$, Schmp. 80°, Sdep. 316°, das sich auch unter den Condensationsproducten von Chloral mit Benzol durch Aluminiumchlorid findet (B. 26, 1955). Erhitzt man das Diphenylmonochloraethan für sich, so entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung und Umlagerung: *Stilben* (S. 368). Aehnlich entsteht durch Behandlung von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub und Alkohol Stilben durch Reduction und Umlagerung. Aus Diphenylmonochloraethylen entsteht beim Erhitzen mit Natriumaethylatlösung, neben **Diphenylvinylaethyläther** $(C_6H_5)_2C{:}CHOC_2H_5$, durch Umlagerung *Tolan* (S. 369):

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5CH:CHC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2CH.CCl_3 \xrightarrow{+2H_2-3HCl} C_6H_5CH:CHC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2CH:CHCl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5C\vdots CC_6H_5.$$

Diese Umlagerungsreactionen sind auch auf eine Reihe substituirter Diphenylmono- und -trichloraethane und Diphenylmonochloraethylene ausgedehnt worden (A. **279**, 319; B. **26**, R. 270).

Der Diphenylvinyläther giebt durch Verseifen mit Eisessig und Salzsäure statt des Diphenylvinylalkohols den **Diphenylacetaldehyd** $(C_6H_5)_2CH.CHO$, Sdep. 168—172° (28 mm), Oxim, Schmp. 120°, der sich indessen in mancher Beziehung den Oxymethylenverbindungen (I, 283, II, 312) analog verhält, z. B. giebt er durch Oxydation nicht die Säure, sondern unter Abspaltung der CHO Gruppe Benzophenon (B. **24**, 1780; **25**, 1781). Der Diphenylacetaldehyd entsteht auch aus den Hydrobenzoïnen durch wasserentziehende Mittel neben deren Anhydriden (S. 370):

$$C_6H_5CHOH.CHOHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2CH.CHO,$$

durch eine den eben angeführten Umlagerungen der as-Diphenylchloraethane und -aethylene entgegengesetzte Atomverschiebung, welche an die Pinakolinumlagerung der Pinakone (I, 292) erinnert (vgl. Benzilsäureumlagerung).

Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CHCOOH$, Schmp. 146°, entsteht aus ihrem Nitril, sowie durch Reduction von Benzilsäure mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung (A. **275**, 84). Methylester, Schmp. 60°, Aethylester, Schmp. 58°. Durch Oxydation bildet die Säure Benzophenon, durch Erhitzen mit Natronkalk: Diphenylmethan.

Diphenylessigsäurenitril $(C_6H_5)_2CHCN$, Schmp. 72°, Sdep. 184° (12 mm), wird synthetisch aus Diphenylbrommethan mit $Hg(CN)_2$ und durch Condensation von Mandelsäurenitril $C_6H_5CH(OH)CN$ und Benzol mittelst Zinntetrachlorid gewonnen (B. **25**, 1615). Der Wasserstoff der CH Gruppe lässt sich leicht durch den Benzylrest, aber nur schwierig durch Alkylreste ersetzen (A. **275**, 87). Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung entsteht Tetraphenylbernsteinsäurenitril (S. 376).

Tetranitrodiphenylessigsäure $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CHCOOH$ wird in Form ihres Aethylesters, Schmp. 154°, aus Dinitrophenylacetessig- oder -malonsäureester (S. 256, 257) mit o,p-Dinitrobrombenzol unter Verdrängung der $COCH_3$- bez. $CO_2.C_2H_5$-Gruppe erhalten und entsteht auch direct durch Einführung des Dinitrophenylrestes in Dinitrophenylessigester (S. 202). Der Ester bildet mit Kalium und Natrium metallglänzende Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen; vgl. das ähnliche Verhalten von Tetranitrodiphenylmethan $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CH_2$ und Trinitrotriphenylmethan $(NO_2C_6H_4)_3CH$ (S. 339, 348) (B. **21**, 2476).

Benzilsäure, **Diphenylglycolsäure** $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, Schmp. 150°, entsteht aus Diphenylessigsäure mit Brom und Wasser und durch eine intramolekulare Atomverschiebung aus Benzil beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit KOH. Man stellt sie am besten dar durch Kochen von Benzoïn (S. 371) mit wässerigem Kali unter Durchleiten von Luft als Oxydationsmittel (B. **19**, 1868) (vgl. I, 46, 311):

$$C_6H_5.COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH.$$

Durch Erhitzen über ihren Schmp. färbt sich die Benzilsäure blut-

roth und löst sich mit derselben Farbe in conc. Schwefelsäure; durch die Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf die Benzilsäure bilden sich Abkömmlinge des Diphenylendiphenylaethans (S. 414).

Mit HJ und Phosphor wird die Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reducirt, beim Destilliren des Baryumsalzes bildet sie Benzhydrol (S. 340), durch Oxydation Benzophenon.

Aehnlich wie die Benzilsäure bilden sich **Anisilsäure** $(CH_3OC_6H_4)_2C(OH)COOH$, **Cuminilsäure** $(C_3H_7C_6H_4)_2C(OH)COOH$, **Hexamethoxybenzilsäure** $[(CH_3O)_3C_6H_2]_2C(OH)COOH$ aus den entsprechenden Benzilen (S. 373).

Homolog mit der Diphenylessigsäure ist die β,β-**Diphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$, Schmp. 149°, welche durch Anlagerung von Benzol an Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenolphenylaethan aus Styrol und Phenol (S. 366) entsteht. Sie wird durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure zu γ-Phenylhydrindon (S. 384) condensirt. Ebenso wie die Diphenylpropionsäure werden Phenyltolyl-, Phenylxylyl-propionsäure u. a. gewonnen (B. **26**, 1579). Durch Oxydation mit Permanganat geben diese Säuren Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylxylylketon u. s. f.

Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3.C.CO_2H$ ist eine sehr schwache Säure, die bei 264° u. Zers. in Triphenylmethan und CO_2 schmilzt; sie ist mit den früher beschriebenen Triphenylmethancarbonsäuren (S. 359, 360) isomer. Sie entseht aus Trichloressigsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid, ferner durch Leiten von CO_2 über Triphenylmethankalium (S. 347) bei 200°. Man stellt sie am besten aus ihrem Nitril $(C_6H_5)_3C.CN$, Schmp. 127°, dar, das aus Triphenylchlor- oder -brommethan (S. 349) mit $Hg(CN)_2$ (A. **194**, **260**) oder durch Entamidiren des Hydrocyanpararosanilins (B. **26**, 2225) gewonnen wird. p_3-**Triamidotriphenylessigsäurenitril**, *Hydrocyanpararosanilin* wird aus den Pararosanilinsalzen durch Erwärmen mit Alkohol und Cyankalium gewonnen, ebenso entsteht aus den Rosanilinsalzen das *Hydrocyanrosanilin*. Die Chlorhydrate dieser Hydrocyanverbindungen zerfallen beim Erhitzen in HCl, HCN und die Rosanilinsalze.

B. **Sym. Diphenylaethangruppe: Dibenzyl**, sym. *Diphenylaethan* $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$, Schmp. 52°, Sdep. 284°, entsteht 1) aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ mit Na oder Kupfer; 2) aus Aethylenchlorid oder ω-Chloraethylbenzol (A. **235**, 155) mit Benzol und Al_2Cl_6; 3) aus seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, Benzoïn u. a., sowie aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Stilben und Tolan durch Reduction mit HJ-Säure.

Beim Erhitzen auf 500° bildet das Dibenzyl: Stilben und Tolan (s. auch Phenanthren S. 410); durch Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$ wird es sogleich in Benzoësäure übergeführt. Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitrodibenzyle: das p,p-**Dinitrodibenzyl**, Schmp. 179°, bildet sich auch aus p-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür (A. **238**, 273; B. **20**, 909).

Homologe des Dibenzyls, wie α,β-**Phenyltolylpropan** $C_6H_5C(CH_3)CH_2C_6H_4CH_3$, α,β-**Phenylxylylpropan** entstehen durch Anlagerung der homologen Benzole an Styrol (S. 261) (B. **23**, 3269). **Diphenyldimethylaethan** $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$, Schmp. 123°, entsteht aus β-Halogenaethylbenzol $C_6H_5CHXCH_3$ mit Natrium oder Zinkstaub (B. **26**, 1710).

Stilben, Toluylen, sym. *Diphenylaethylen* $C_6H_5CH{:}CHC_6H_5$, Schmp. 124°, Sdep. 306°, krystallisirt in grossen glänzenden (στίλβειν,

glänzen), monoklinen Blättern oder Prismen. Es entsteht bei einer grossen Reihe von Reactionen und gehört zu den schon längere Zeit bekannten aromatischen Substanzen (Laurent 1844). Es bildet sich 1) durch Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid; 2) durch Erhitzen von polymerem Thiobenzaldehyd (S. 174) auf 150° oder Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Cu (B. **25**, 600); 3) aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Na; 4) aus gechlorten asymm. Diphenylaethanderivaten, wie $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ (S. 366), $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, durch Erhitzen oder mittelst Zinkstaub unter Umlagerung (B. **7**, 1409; J. pr. **47**, 44); 5) aus Stilbendihalogeniden mit Cu oder KSH (B. **24**, 1776) oder CNK (B. **11**, 1219); bemerkenswerth ist ferner 6) die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumar- oder Zimmtsäurephenylester (B. **18**, 1945):

$$\underset{\text{Fumarsäurediphenylester}}{C_6H_5OCOCH{:}CHCOOC_6H_5} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Zimmtsäurephenylester}}{C_6H_5CH{:}CHCOOC_6H_5} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Stilben.}}{C_6H_5CH{:}CHC_6H_5}$$

Mit HJ-Säure erhitzt bildet Stilben: Dibenzyl; Halogene addiren sich unter Bildung von Stilbendihalogeniden, Halogenwasserstoffestern der Hydrobenzoïne (S. 370). Durch Chromsäure wird Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Durch mehrstündiges Erhitzen des Stilbens mit Schwefel auf 250° wird es in Thionessal, Tetraphenylthiophen (s. d.), übergeführt. Beim Glühen liefert es Phenanthren (S. 410).

Im Benzolrest substituirte Stilbene werden aus substituirten Benzyl- und Benzalchloriden gewonnen; so entsteht aus o-Chlorbenzalchlorid mit Cu: o,o-**Dichlorstilben** $(ClC_6H_4.CH)_2$, Schmp. 97°, aus Chlornitrobenzylchlorid mit alkoholischem Kali **Dichlordinitrostilben**, Schmp. 294° (B. **25**, 79; **26**, 640). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf o- und p-Nitrobenzylchlorid entstehen je zwei physikalisch isomere o,o-**Dinitrostilbene**, Schmp. 126° und 196°, und p,p-**Dinitrostilbene**, Schmp. 210—216° und 280—284° (B. **21**, 2072; **23**. 1959; **26**, 2232). Das hochschmelzende Hauptproduct giebt durch Reduction p,p-**Diamidostilben**, Schmp. 227°, dessen Disulfosäuren durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol eine Tetrazoverbindung, das *Brillantgelb*, liefert. Das Monaethylderivat des letzteren:

$$\begin{matrix} CHC_6H_3(SO_3H)N{:}NC_6H_4OH \\ \ddot{} \\ CHC_6H_3(SO_3H)N{:}NC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$$

bildet den substantiven Baumwoll-Farbstoff *Chrysophenin* (B. **27**, 3357). Weitere Farbstoffe s. B. **22**, R. 311 (vgl. a. Benzidinfarbstoffe S. 334). o,o-**Dioxystilben**, Schmp. 92°, entsteht neben andern Producten aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (B. **24**, 3175).

Tolan, *Diphenylacetylen* $C_6H_5C{:}CC_6H_5$, Schmp. 60°, entsteht aus Stilbendibromid beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner neben Diphenylvinyläther (S. 366) aus as-Diphenylchloraethylen $(C_6H_5)_2C{:}CHCl$ mit Natriumalkoholat.

Glatter verläuft nach der letzteren Methode die Bildung substituirter Tolane: **Dimethyltolan**, Schmp. 136°, **Dimethoxytolan**, Schmp. 145°, entstehen aus Ditolyl- und Dianisylchloraethylen (A. **279**, 324). o, o-**Dichlortolan**, Schmp. 89°, aus o,o-Dichlorstilbendichlorid.

Die Tolane addiren 2 und 4 Halogenatome und geben Tolandi- und -tetrachloride (S. 374); durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure nehmen sie die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Desoxybenzoïnen (S. 371) (vgl. I, 91).

1. Alkohole und Ketone des Dibenzyls:

C_6H_5CHOH	C_6H_5CO	C_6H_5CHOH	C_6H_5CO	C_6H_5CO
$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5CHOH	C_6H_5CHOH	C_6H_5CO
Stilbenhydrat,	Desoxybenzoïn,	Hydrobenzoïn,	Benzoïn,	Benzil.

Stilbenhydrat, *Toluylenhydrat* $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, Schmp. 62°, entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus

Desoxybenzoïn, *Benzylphenylketon* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, Schmp. 60°, Sdep. 314°. Es wird durch Destillation von α-toluylsaurem mit benzoësaurem Kalk, aus α-Toluylsäurechlorid mit Benzol und Al_2Cl_6, durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure (B. **21**, 1296), von Chlorobenzil und von Benzil (B. **26**, R. 585) mit HJ-Säure, ferner durch Erhitzen von Monobromstilben (S. 375) mit Wasser auf 180—190° erhalten. Ein H-Atom der Methylengruppe des Desoxybenzoïns kann leicht durch Na und Alkyle vertreten werden, nicht aber das zweite (B. **21**, 1297; **23**, 2072). Methyl-, Isobutyl-, Cetyldesoxybenzoïn schmelzen bei 58°, 78°, 76° (B **25**, 2237). Oxim Schmp. 98°; das mit N_2O_3 entstehende Isonitrosodesoxybenzoïn ist identisch mit α-Benzilmonoxim (S. 372). Durch Reduction mit HJ-Säure bildet Desoxybenzoïn Dibenzyl, s. auch Stilbenhydrat.

Durch Nitriren von Desoxybenzoïn entsteht **o-Nitrodesoxybenzoïn** $C_6H_4(NO_2)CH_2COC_6H_5$, das durch Reduction α-Phenylindol $C_6H_4<^{CH}_{NH}>CC_6H_5$ liefert. **Desoxytoluoïn** $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_4CH_3$, **Desoxyanisoïn** $CH_3OC_6H_4CH_2.COC_6H_4OCH_3$ entstehen aus den entsprechenden Tolanen (A. **279**, **335**, 339) (S. 369). Durch Einwirkung von $CSCl_2$ oder CS_2 und Kalilauge auf Desoxybenzoïne entstehen die sog. Desaurine, welche feurig goldgelbe Krystalle bilden und sich in Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht erkannt, das einfachste Desaurin hat die Zusammensetzung $C_6H_5COC(CS)C_6H_5$ (B. **25**, 1731, 2239).

Hydrobenzoïn, *Toluylenglycol* $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ besitzt zwei asymmetrische C-Atome und tritt in zwei optisch inactiven Modificationen (A. **259**, 100) auf: Hydrobenzoïn, Schmp. 134°, und Isohydrobenzoïn, Schmp. 119°. Beide entstehen neben Benzylalkohol aus Benzaldehyd mittelst Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, ferner aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man diese mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und letztere mit alkoholischem NH_3 verseift. Mit essigsaurem Kali entsteht hauphtsächlich Isohydrobenzoïn, mit oxalsaurem Silber Hydrobenzoïn. Neben wenig Isohydrobenzoïn entsteht Hydrobenzoïn durch Reduction von Benzoïn mit Na-amalgam (Darstellungsmethode) (A. **248**, 36). Hydrobenzoïn ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, sublimirt unzersetzt, sein Diacetylester, Schmp. 134°, entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (B. **16**, 636). Isohydrobenzoïn ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in krystallwasserhaltigen, schnell verwitternden Prismen, sein Diacetylester ist dimorph, Blättchen Schmp. 118°, Prismen Schmp. 106°. Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder P_2O_5 entstehen aus beiden Hydrobenzoïnen neben Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$ (S. 367) dimolekulare Anhydride $\begin{matrix} C_6H_5CH—O—CHC_6H_5 \\ C_6H_5CH—O—CHC_6H_5 \end{matrix}$ (?) Schmp. 132° und 102°. Mit CrO_3 oder $KMnO_4$ geben beide Hydrobenzoïne: Benzaldehyd, mit Salpetersäure: Benzoïn (B. **24**, 1776). Durch PBr_5 entsteht aus beiden dasselbe **Stilbendibromid** $C_6H_5CHBr.CHBrC_6H_5$, Schmp. 237°, welches auch aus Stilben und Dibenzyl mit Brom erhalten wird und mit alkoholischem Kali Monobromstilben (S. 374) und weiterhin Tolan

(S. 369) liefert. Mit PCl_5 bilden beide Hydrobenzoïne α- und **β-Stilbendichlorid**, Schmp. 192° und 93°; die α-Verbindung entsteht auch aus Stilben mit Chlor in Chloroformlösung. Durch Erhitzen auf 200° geht die β- in die α-Verbindung über.

Diphenyloxaethylamin $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)C_6H_5$, Schmp. 161°, entsteht durch Reduction von Benzoïnoxim (s. u.); ein isomeres **Isodiphenyloxaethylamin**, Schmp. 128°, wird aus den Condensationsproducten von Glycocoll mit Benzaldehyd erhalten und durch N_2O_3 in Isohydrobenzoïn übergeführt (B. **28**, 1866, 2524). **Diphenylaethylendiamin**, *Stilbendiamin* $C_6H_5CH(NH_2)CH(NH_2)C_6H_5$, Schmp, 91°, bildet sich durch Reduction von Benzildioxim mit Na und Alkohol (B. **26**, R. 198).

Das Diesoanhydrid eines o,o-**Dioxyhydrobenzoïns** $O.C_6H_4CH.CHC_6H_4O$ wird durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig in zwei Modificationen, Schmp. 68° und 114°, gewonnen (B. **24**, 3175).

Benzoïn, *ω-Oxybenzylphenylketon* $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, Schmp. 134°, entsteht durch Oxydation der Hydrobenzoïne mit Salpetersäure sowie durch Condensation zweier Mol. Benzaldehyd mittelst Cyankali in wässrig-alkoholischer Lösung.

Diese Reaction (Theoretisches s. B. **25**, 293; **26**, 60) lässt sich auch auf andere aromatische Aldehyde übertragen; die so entstehenden Ketonalkohole, wie **Anisoïn** $CH_3OC_6H_4CH(OH)COC_6H_4.OCH_3$, **Cuminoïn** u. s. w. aus Anisaldehyd, Cuminol (vgl. auch Furfurol, Phenylglyoxal), reduciren Fehling'sche Lösung, wobei sie zu den entsprechenden Benzilen oxydirt werden.

Durch Chromsäure wird das Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoësäure, durch HNO_3 zu Benzil oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Hydrobenzoïn reducirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Hydrobenzoïn und Benzil, leitet man jedoch gleichzeitig Luft hinzu, so entsteht hauptsächlich Benzil, das weiterhin umgelagert wird in Benzilsäure (S. 367).

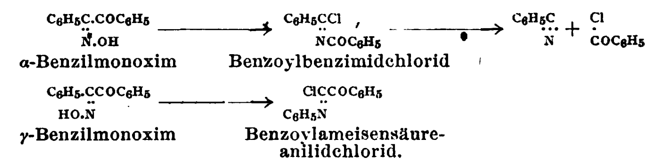
Benzoïnhydrazon, Schmp. 75° (J. pr. Ch. **52**, 124): Phenylhydrazone, Schmp. 158° und 106° (B. **28**, R. 788); Oxim, Schmp. 152°. Durch Alkohole mit HCl wird das Benzoïn alkylirt: **Methylbenzoïn** $C_6H_5CH(OCH_3)COC_6H_5$, Schmp. 50°, **Aethylbenzoïn**, Schmp. 62° (B. **26**, 2412).

Der Bromwasserstoffester des Benzoïns: **Desylbromid** $C_6H_5CHBrCOC_6H_5$, Schmp. 55°, entsteht aus Desoxybenzoïn (s. u.) mit Brom und giebt mit Anilin **Desylanilid**, *Benzoïnanilid* $C_6H_5CH(NHC_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 99°, das auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoïn entsteht; beim Erhitzen mit HCl-Anilin auf 160° entsteht dagegen: **Benzoïnanilanilid** $C_6H_5CH(NHC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, Schmp. 125°, mit Anilin und Chlorzink bei höherer Temperatur: *Diphenylindol* $\overset{NH—C_6H_4}{C_6H_5C{=\!=}C.C_6H_5}$ (B. **26**, 1336, 2640). Mit o-Diaminen condensirt sich das Benzoïn zu *Dihydrochinoxalin-*, mit Harnstoffen und Thioharnstoffen (A. **248**, 8) zu *Glyoxalin-*, mit Säurenitrilen zu *Oxazol*derivaten (s. d.). Ueber Condensationsproducte des Benzoïns mit Aceton s. B. **26**, 65, mit Acetophenon S. 378.

Benzil, Dibenzoyl, *Diphenylglyoxal* $C_6H_5COCOC_6H_5$, Schmp. 90°, Sdep. 347°, schöne gelbe Prismen, ist das am leichtesten zugängliche α-Diketon; es entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd und wird aus Benzoïn durch Erwärmen

mit conc. Salpetersäure gewonnen. Das Osazon $(C_6H_5)_2C_2(NNHC_6H_5)_2$, Schmp. 225°, giebt durch Erhitzen Triphenylosotriazol (A. **232**, 230; B. **26**, R. 198). Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime, α- Schmp. 134°, γ- Schmp. 113°.

Mit HCl und Eisessig, durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht das α- in γ-Monoxim über; ersteres bildet mit Hydroxylamin α-, letzteres γ-Benzildioxim (B. **22**, 540, 709); über das Verhalten gegen Phenylhydrazin vgl. B. **26**, 792, R. 52. Beim Erhitzen zerfallen beide Monoxime in Benzonitril und Benzoësäure. Interessant ist das Verhalten der Benzilmonoxime bei der sog. Beckmann-schen Oximumlagerung mittelst PCl_5: α-Monoxim liefert dabei Benzoylbenzimidchlorid, das leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt, γ-Monoxim dagegen Benzoylameisensäureanilidchlorid.



Es hat also im ersten Fall der Hydroxylrest mit dem Phenylrest, im zweiten mit dem Benzoylrest den Platz gewechselt, woraus man die oben angenommene Configuration der Monoxime gefolgert hat.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei Benzildioxime, α- Schmp. 237°, β- Schmp. 207°; ein drittes γ-Dioxim, Schmp. 163°, entsteht aus γ-Benzilmonoxim. Am beständigsten ist das β-Dioxim, in welches die beiden anderen leicht übergehen. Unter bestimmten Bedingungen (A. **274**, 33) lagert sich das γ- in α-Dioxim um.

Mit Säureanhydriden entstehen drei verschiedene Ester: Benzildioximdiacetate, α- Schmp. 148°, β- Schmp. 124°, γ- Schmp. 114°; während α- und β-Diacetat mit Natronlauge zu den Oximen verseift werden, giebt γ-Acetat damit das Anhydrid $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N\\C_6H_5C{=}N\end{matrix}{>}O$, *Diphenylfurazan* (s. d.), das auch aus allen drei Dioximen durch H_2O-Abspaltung entsteht; durch Oxydation mit alkalischem Ferridcyankalium geben alle drei Dioxime das Hyperoxyd $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N{-}O\\C_6H_5C{=}N{-}O\end{matrix}$, Schmp. 114°, das beim raschen Destilliren in 2 Mol. Phenylcyanat zerfällt.

Ein geschlossenes Bild giebt auch hier das Verhalten der drei Dioxime bei der Beckmann'schen Umlagerung, welche durch die Annahme, dass die Oximhydroxyle stets mit den nächstliegenden Atomgruppen die Plätze wechseln, zu einem Formelausdruck der vorliegenden Isomerie führt (A. **274**, 1):

I. α-Benzildioxim liefert mit PCl_5 unter Platzwechsel erst des einen und dann auch des anderen Hydroxyls Chloride, welche in die Anhydride: *Dibenzenylazoxim* (s. d.) und *Diphenyloxybiazol* (s. d.) übergeführt werden können, deren Hydrate der Uebersichtlichkeit wegen im folgenden Schema angedeutet sind:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C\text{———}C & & C_6H_5CO\,|H\;\;HO|\,N \\ NOH\;\;HON & \longrightarrow & N\text{———}CC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N\text{———}N \\ C_6H_5CO\,|H\;\;HO\,|CC_6H_5 \end{array}$$

α-Benzildioxim — Dibenzenylazoxim — Diphenyloxybiazol.

II. γ-Benzildioxim liefert in erster Phase ebenfalls Dibenzenylazoxim, durch zweimaligen Platzwechsel aber *Phenylbenzoylharnstoff*:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C\text{———}CC_6H_5 \\ HON\;\;HON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO.C\text{———}N \\ C_6H_5N\;\;HOCC_6H_5 \end{array}$$

γ-Benzidioxim — Phenylbenzoylharnstoff (Pseudoform).

III. β-Dioxim liefert durch zweimaligen Platzwechsel *Oxanilid*:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C\text{———}CC_6H_5 \\ HON\;\;NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HOC\text{———}COH \\ C_6H_5N\;\;NC_6H_5 \end{array}$$

β-Benzildioxim — Oxanilid.

Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Configuration der Dioxime ist der leichte Uebergang des γ-Diacetats in das Furazan, den man eher von dem α-Diacetat erwarten sollte.

Bemerkenswerth ist die Analogie der Benzildioxime mit den Osazonen des Dioxobernsteinsäureesters (I, 508). Auch die letzteren treten in drei Isomeren auf, von denen eines stabil, die beiden anderen labil sind, so dass die Annahme der gleichen Isomerieursache für beide Fälle nicht ausgeschlossen ist (B. **28**, 64).

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200° liefert Benzil: Benzilmonanil $C_6H_5CO.C(NC_6H_5)C_6H_5$, Schmp. 106°, bei Zugabe von P_2O_5: Benzildianil $C_6H_5C(NC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, Schmp. 142° (B. **25**, 2600; **26**, R. 700). Als o-Diketon ist Benzil besonders zur Bildung heterocyclischer Ringe befähigt. Mit Aethylendiamin condensirt es sich zu einem *Dihydropyrazinderivat*, mit Orthodiaminen zu *Chinoxalinen*, mit o-Amidodiphenylamin zu einer sog. *Stilbazoniumbase* (s. d.), mit Harnstoffen und Thioharnstoffen zu sog. *Ureïnen* und *Diureïnen*, mit Semicarbazid zu *Oxydiphenyltriazin* u. a. m. Durch Reduction mit HJ-Säurewird es in Desoxybenzoïn übergeführt, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Beim Stehen mit Cyankali und Alkohol erleidet es Spaltung in Benzoësäure und Benzaldehyd.

Wichtig ist die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (S. 367) beim Schmelzen mit KOH oder Kochen mit alkoholischem Kali: $C_6H_5COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH$.

Mit Phosphorpentachlorid bildet das Benzil **Chlorobenzil** $C_6H_5COCCl_2C_6H_5$, Schmp. 61°, und weiterhin **Tolantetrachlorid** $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$, Schmp. 163°; letzteres wird auch synthetisch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Kupfer gewonnen; beim Erhitzen mit Eisessig oder Schwefelsäure liefert es Benzil.

Wie Benzil aus Benzoïn, entstehen: **Anisil** $(CH_3O.C_6H_4CO)_2$, Schmp. 133°, **Cuminil** $(C_3H_7.C_6H_4CO)_2$, Schmp. 84°, aus Anisoïn und Cuminoïn (S. 370) mit Salpetersäure; Anisil und ein **Hexamethoxybenzil** $[(CH_3O)_3C_6H_2CO]_2$, Schmp. 189°, sind auch durch alkalische Reductionsmittel aus Anisamid und Trimethylgallamid erhalten worden (B. **24**, R. 523). Beim Schmelzen mit Kali bilden diese Benzile: *Anisilsäure*, *Cuminilsäure*, *Hexamethoxybenzilsäure* (S. 368).

2. Alkohole des Stilbens sind in freiem Zustande nicht bekannt; beim Verseifen ihrer Ester erhält man vielmehr isomere Ketone (vgl. Phenylvinylalkohole S. 266):

Bromstilben $C_6H_5CBr:CHC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$ Desoxybenzoïn

Isobenzil $C_6H_5C(OCOC_6H_5):C(OCOC_6H_5)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.CH(OH)C_6H_5$ Benzoïn.

Indessen reagirt z. B. das Benzoïn in vielen Fällen so, als ob es ein ungesättigtes Glycol der Formel $C_6H_5C(OH):C(OH)C_6H_5$ wäre.

Monochlorstilben $C_6H_5CH:CClC_6H_5$, Oel, entsteht aus Desoxybenzoïn mit PCl_5; es wird durch Kochen mit Eisessig in eine isomere Modification, Schmp. 54°, übergeführt; ähnlich verhält sich das aus Methyldesoxybenzoïn gewonnene: **Methylchlorstilben** $C_6H_5C(CH_3):CClC_6H_5$, Oel und Schmp. 118° (B. **25**, 2237). **Monobromstilben**, Schmp. 25°, aus Stilbendibromid mit alkoholischem Kali, liefert durch Erhitzen mit Wasser: Desoxybenzoïn, mit alkoholischem Kali: Tolan.

Isobenzil, *Stilbenglycoldibenzoat* $C_6H_5C(OCOC_6H_5):C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, farblose Nadeln, Schmp. 156°, wird durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Benzoylchlorid gewonnen (vgl. I, 293), ist isomer mit Benzil; durch Verseifen mit Alkali wird es in Benzoësäure und Benzoïn gespalten (B. **24**, 1264).

Dichlorstilben, *Tolandichlorid* $C_6H_5CCl:CClC_6H_5$, zwei Modificationen: α- Schmp. 143°, β- Schmp. 63°, beide entstehen durch Addition von Chlor an Tolan, oder durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure. **Dibromstilben**, α- Schmp. 208°, β- Schmp. 64°, aus Tolan mit Brom. Anhydrid eines Thiostilbenglycols ist wahrscheinlich das sog. Tolallylsulfür, *Tolansulfid* $C_6H_5C:CC_6H_5$ (mit S-Brücke), Schmp. 174°, welches sich neben Stilben (S. 369) beim Erhitzen von Benzylsulfid bildet (B. **24**, 3313).

3. Carbonsäuren der Dibenzylgruppe zerfallen a) in solche, welche die Carboxylgruppe in den Benzolresten, und b) solche, welche sie in der Seitenkette enthalten: diphenylirte Fettsäuren; zu der ersten Gruppe gehören hauptsächlich eine Reihe von o-Carbonsäuren, welche durch Phtalsäureanhydridcondensationen entstehen:

a) o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.COC_6H_4COOH(+H_2O)$, Schmp. 75°, entsteht durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Lacton, **Benzylidenphtalid** *Benzalphtalid* $C_6H_5CH:CC_6H_4COO$, Schmp. 99°, das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter CO_2-Abspaltung gewonnen wird. Das Benzalphtalid kann durch Vermittelung des Nitrobenzalphtalides umgelagert werden in **Isobenzalphtalid** $C_6H_5C:CHC_6H_4COO$, Schmp. 91°, das Anhydrid der β,o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5CO.CH_2C_6H_4COOH$, Schmp. 163°. Letztere wird auch durch Spaltung von β-Phenylhydrindon (S. 384) mit Natronlauge erhalten. — Eine andere Umlagerung erleidet das Benzalphtalid unter dem Einfluss von Natriumalkoholat, wobei das Natriumsalz des β-Phenyldiketohydrindens (S. 384) gebildet wird:

$C_6H_5C:CHC_6H_4COO$	$\longleftarrow$	$C_6H_5CH:CC_6H_4COO$	$\longrightarrow$	$C_6H_5CH.COC_6H_4CO$
Isobenzalphtalid		Benzalphtalid		Phenyldiketohydrinden.

Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Carbophenylessigsäure und Natriumacetat wird o,o-**Desoxybenzoïndicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CH_2CO C_6H_4COOH$, Schmp. 239°, erhalten (B. **24**, 2820). Durch Reduction der Desoxybenzoïnmono- und -dicarbonsäuren entstehen **Dibenzylmono- und -dicarbonsäure**, Schmp. 131° und 225°. Durch Oxydation von o-Desoxybenzoïncarbonsäure wird o-**Benzilcarbonsäure** $C_6H_5COCOC_6H_4COOH$ in zwei Modificationen, einer gelben, Schmp. 141°, und einer weissen, Schmp. 125—130°, gewonnen (B. **23**, 1344, 2079).

o,o-**Benzildicarbonsäure** $(COOHC_6H_4CO)_2$, weiss, Schmp. 270°, giebt 2 Reihen von weiss und gelb gefärbten Dialkylestern. Die Säure entsteht aus Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation oder durch Oxydation von **Diphtalyl** $OOCC_6H_4C:CC_6H_4COO$, Schmp. 234°, das durch Condensation von Phtalid (S. 227) und Phtalsäureanhydrid mittelst Natriumacetat, ferner von 2 Mol. Phtalaldehydsäureester mittelst Cyankali gewonnen wird (vergl. Bildung des Benzoïns S. 370). Aehnlich bildet sich durch Condensation von Opiansäureester (S. 231): **Tetramethoxydiphtalyl** $OOCC_6H_2(OCH_3)_2C:CC_6H_2(OCH_3)_2COO$ (B. **24**, R. 820; vgl. B. **26**, 540).

b) **Dibenzylcarbonsäure**, *α-Phenylhydrozimmtsäure*, *α,β-Diphenylpropionsäure* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COOH$, tritt in 3 physikalisch Isomeren auf: Schmp. 95°, 89°, 82°, Sdep. 335° (B. **25**, 2017); ihr Nitril entsteht durch Benzylirung von Benzylcyanid. **α-Phenyl-o-amidohydrozimmtsäure**, Schmp. 148°, durch Reduction von α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure gewonnen (B. **28**, R. 391), geht leicht in ihr Lactam das β-Phenylhydrocarbostyril $C_6H_4<{}^{CH_2-CH(C_6H_5)CO}_{NH\text{———————}}$ Schmp. 174° über.

Stilbencarbonsäure, *α-Phenylzimmtsre* $C_6H_5CH:C(C_6H_5)CO_2H$, Schmp. 172°, wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure erhalten; sie giebt durch Reduction α-Phenylhydrozimmtsäure, addirt aber nicht Brom; durch Einwirkung von Brom auf das Na-Salz entsteht Bromstilben (B. **26**, 659).

Desylessigsäure. *β-Phenylbenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2COOH$, Schmp. 161°, wird aus Desoxybenzoïnnatrium und Chloressigester in Form ihres Esters erhalten wird; durch Destillation im Vacuum geht sie in **Diphenylcrotolacton** $C_6H_5C:C(C_6H_5)CH_2COO$, Schmp. 151°, über (B. **25**, R. 419).

Dibenzyldicarbonsäure, sym. **Diphenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5CHCOOH\\ C_6H_5CHCOOH\end{matrix}$ tritt gleich den sym. Dialkylbernsteinsäuren (I, 436) in zwei isomeren Modificationen auf: α-Säure ($+H_2O$), Schmp. 185° (wasserfrei 220°), wird durch Condensation von 2 Mol. Phenylbromessigester mit CNK, sowie aus der Stilbendicarbonsäure mit NaHg neben der β-Säure, Schmp. 229°, gewonnen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht die α-Säure in die β-Säure über. Mit Acetylchlorid giebt die α-Säure leicht, die β-Säure schwierig ein Anhydrid: α- Schmp. 116°, β- Schmp. 112° (B. **23**, 117, R. 574; A. **259**, 61). Die Nitrile $C_6H_5CH(CN)CH(CN)C_6H_5$, α- Schmp. 160°, β- Schmp. 240°, entstehen durch Condensation von Phenylacetonitril mit Mandelsäurenitril durch Cyankali (B. **25**, 289; **26**, 60); beim Verseifen geben beide Nitrile β-Säure.

Stilbendicarbonsäure, Diphenylmaleïnsäure zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen frei gemacht wird, ähnlich den Dialkylmaleïnsäuren (I, 456), sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $\begin{matrix}C_6H_5C.CO\\ C_6H_5C\,CO\end{matrix}>O$, Schmp. 155°. Letzteres condensirt sich wie Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure leicht zu **Benzaldiphenylmaleïd** $\begin{matrix}C_6H_5C-C=CHC_6H_5\\ C_6H_5C-CO\end{matrix}>O$, das sich dem Benzalphtalid (S. 374) ganz analog verhält (B. **24**, 3854). Die Salze der Diphenylmaleïnsäure entstehen durch Verseifen mit alkohol. Kali aus dem Nitril: **Dicyanstilben** $C_6H_5C(CN):C(CN)C_6H_5$, Schmp. 158°, welches man aus Phenylchloracetonitril mit CNK oder $NaOC_2H_5$ oder aus Phenylacetonitril mit Natriumalkoholat und Jod gewinnt (B. **25**, 285, 1680).

Tetraphenylaethangruppe: **Tetraphenylaethan** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 209°, wird durch Erhitzen von Benzophenon (S. 341) oder Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (S. 340) mit Zink erhalten, ferner durch Reduction von Tetraphenylaethylen mit Na und Alkohol, von Benzpinakon oder Benzpinakolin (s. u.) mit HJ und Phosphor, sowie durch Condensation von Stilbenbromid, von Tetrabromaethan oder von Chloral mit Benzol und Al_2Cl_6 (B. **18**, 657; **26**, 1952).

Tetraphenylaethylen $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, Schmp. 221°, entsteht neben Tetraphenylaethan aus Benzophenon mit Zink, ferner durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber; beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

Alkohole der Tetraphenylaethangruppe sind die Pinakone des Benzophenons und seiner Homologen, welche wie die Pinakone der Fettreihe aus den Ketonen mit nascirendem Wasserstoff neben den secundären Alkoholen entstehen.

Benzpinakon, *Tetraphenylaethylenglycol* $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$ schmilzt bei 185° unter Zersetzung in Benzophenon und Benzhydrol, eine Spaltung, die es auch beim Kochen mit alkohol. Kali erleidet. Es wird aus Benzophenon mit Zk und Schwefelsäure, oder durch Zersetzung von Natriumbenzophenon (B. **25**, R. 15) erhalten. Die aus dem Pinakon durch Wasserabspaltung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bei 200°, oder direct aus Benzophenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid gewonnenen **Benzopinakoline**, α- Schmp. 205°, β- Schmp. 179°, sind ihrer Structur nach noch nicht mit Sicherheit erkannt (B. **24**, R. 664).

Tetraphenylaethandicarbonsäure, **Tetraphenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}(C_6H_5)_2CCOOH\\ \vdots \\ (C_6H_5)_2CCOOH\end{matrix}$, Schmp. 261° u. Zers., ihr Aethylester, Schmp. 89°, entsteht aus Diphenylchloressigester mit Silber (B. **22**, 1538), ihr Nitril, Schmp. 215°, wird aus Diphenylessigsäurenitril mit Natrium und Jod gewonnen.

V. ω,ω-Diphenylpropangruppe: Dibenzylmethan, *α,γ-Diphenylpropan* $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, Sdep. 290—300°, entsteht durch Reduction mit HJ-Säure aus

Dibenzylketon $C_6H_5CH_2.CO.CH_2C_6H_5$, Schmp. 40°, Sdep. 330°, (B. **24**, R. 946), das durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk dargestellt wird. In jeder der beiden CH_2 Gruppen des Ketons ist ein H Atom leicht durch Alkyl ersetzbar; mit Oxalester und Natriumaethylat condensirt sich Dibenzylketon zu einem *Triketo*-R-*penten*derivat (vgl. S. 4 und B. **27**, 1353):

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5\\ \diagdown CH_2C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5)-CO\\ \diagdown CH(C_6H_5)-CO\end{matrix}$$

Durch Reduction mit Natrium liefert Dibenzylketon **Dibenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2CHOH$, Sdep. 327°, mit Phenol vereinigt es sich zu Dibenzyldiphenolmethan $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$ (B. **25**, 1271).

Benzylacetophenon $C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5$, Schmp. 73°, ist isomer mit Dibenzylketon; es wird durch Reduction von **Benzylidenacetophenon** $C_6H_5CH{:}CHCOC_6H_5$, Schmp. 58°, Sdep. 346°, dem Condensationsproduct von Benzaldehyd und Acetophenon, mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen (B. **20**, 657). Mit Salzsäure vereinigt sich Benzylidenacetophenon zu **Chlorbenzylacetophenon**:

$$\underset{\text{Chlorbenzylacetophenon}}{C_6H_5CHCl.CH_2COC_6H_5} \xleftarrow{HCl} C_6H_5CH{:}CHCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2} \underset{\textbf{Benzylacetophenon}}{C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5}.$$

Durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon durch Erhitzen des letzteren für sich oder mit Zinkaethyl oder mit Chlorzink erhält man ein Homologes des Benzalacetophenons, das sog. **Dypnon** $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$, Sdep. 225° (22 mm), welches sich zum Acetophenon verhält, wie das Mesityloxyd zum Aceton (B. **27**, R. 339); vgl. auch Triphenylbenzol (S. 338).

Aehnlich leicht wie mit Acetophenon condensirt sich der Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn (S. 371) unter dem Einfluss von Alkalien zu **Benzylidendesoxybenzoïn** $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 101°, welches auch bei der Destillation des Benzamaron (S. 380) gebildet wird und durch Reduction **Benzyldesoxybenzoïn** $C_3H_2CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 120°, bildet. Man kann letzteres auch durch Benzyliren von Desoxybenzoïn (vgl. S. 371) darstellen. Bewerkstelligt man die Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mit HCl, so entsteht u. a.: **Chlorbenzyldesoxybenzoïn**, das durch Alkalien leicht in das ungesättigte Keton übergeführt, durch Destillation aber in Stilben und Benzoylchlorid gespalten wird (B. **26**, 447, 818):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \ddot{} \\ C_6H_5CCOC_6H_5 \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} C_6H_5CHCl \\ \cdot \\ C_6H_5CHCOC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH \\ \ddot{} \\ C_6H_5CH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ \cdot \\ COC_6H_5. \end{matrix}$$

Chlorbenzyldesoxybenzoïn

Dibenzoylmethan $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$, Schmp. 81°, aus Dibenzoylessigsäure (s. u.), bildet mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung $(C_6H_5CO)_2C:NOH$, aus welcher sich das entsprechende Triketon:

Diphenyltriketon $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ in gelben Krystallen, Schmp. 70°, Sdep. 289° (175 mm) gewinnen lässt. Mit Wasser verbindet sich das Triketon zu einem farblosen Hydrate (B. **23**, 3378).

Dibenzoylacetylmethan, *Dibenzoylaceton* $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3$, Schmp. 102°, und **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5CO)_3CH$, Schmp. 225°, aus Benzoylaceton (S. 245) und aus Dibenzoylmethan (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natriumalkoholat gewonnen, haben bemerkenswerther Weise keine sauren Eigenschaften (B. **21**, 1153).

Carbonsäuren: **Dibenzylessigsäure** $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$, Schmp. 87°, entsteht aus **Dibenzylmalonsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$, deren Ester man durch Benzyliren von Malonsäureester erhält. Die auf gleichem Wege darzustellende **o,o-Dinitrobenzylessigsäure** $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2-CH-CH_2\\ NO_2 \quad COOH \quad O_2N\end{matrix}\!\!>\!\!C_6H_4$ wird Reduction mit Zinkstaub zu dem sog. *Tetrahydronaphtinolin* (s. d.) condensirt (B. **27**, 2248).

Dibenzylglycolsäure, Oxatolylsäure $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$, Schmp. 156°, entsteht durch Verseifen ihres Nitrils, des Blausäureadditionsproductes von Dibenzylketon (S. 376), sowie durch Kochen von Vulpin- oder Pulvinsäure mit Alkalien (S. 379). Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Toluol (A. **219**, 41).

α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure, *Phenylphenacylessigsäure* $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, Schmp. 153°; ihr Nitril, Schmp. 127°, entsteht aus Chlorbenzylacetophenon (S. 376) mit CNK. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Lacton der isomeren **α,γ-Diphenyl-γ-oxycrotonsäure** $C_6H_5C:CH.CH(C_6H_5)COO$, Schmp. 110°, durch Reduction mit NaHg: **α,γ-Diphenylbutyrolacton** $C_6H_5CH.CH_2.CH(C_6H_5)COO$ (A. **284**, 1).

Dibenzoylessigsäure $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$, Schmp. 109°, Ester: aus Benzoylessigester mit Benzoylchlorid, giebt bei der trockenen Destillation

CO_2 und Dibenzoylmethan, beim Erwärmen mit Schwefelsäure Acetophenon, CO_2 und Benzoësäure.

VI. ω,ω-**Diphenylbutangruppe:** **Dibenzylaethan**, α,δ-**Diphenylbutan** $C_6H_5CH_2.CH_2CH_2.CH_2C_6H_5$, Schmp. 52°, entsteht durch Reduction von **Diphenylbutylen** $C_6H_5CH:CH.CH_2CH_2C_6H_5$, das aus α-Phenylcinnamenylacrylsäurenitril mit Natrium und Alkohol gewonnen wird (B. **23**, 2857). **Diphenyldiaethylen** $C_6H_5CH:CH.CH:CHC_6H_5$, Schmp. 148°, Sdep. 250°, wird durch Erhitzen von α-Phenylcinnamenylacrylsäure erhalten (B. **23**, R. 333). Ein Tetrajodsubstitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffs: $C_6H_5CJ:CJ.CJ:CJC_6H_5$, Schmp. 144° (B. **26**, R. 19) entsteht durch Addition von Jod an

Diphenylendiacetylen $C_6H_5C:C.C:CC_6H_5$, Schmp. 88°. Letzteres wird aus dem Phenylacetylenkupfer $C_6H_5C:CCu$ (S. 263) durch Schütteln mit Luft in ammoniakalische Lösung oder Einwirkung von Ferridcyankalium gewonnen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine o,o-Dinitroverbindung $C_6H_4<^{C:C.C:C}_{NO_2\ O_2N}>C_6H_4$, aus o-Nitrophenylacetylen (S. 263), lagert sich durch conc. H_2SO_4 in das isomere Diisatogen (s. d.) um, welches durch Reduction mit Schwefelammon Indigoblau giebt: $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (B. **15**, 53).

Ketone: **Phenaethylbenzylketon** $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2C_6H_5$, Sdep. 324° bis 336°, entsteht durch Destillation der Hydrocornicularsäure mit Kalk (S. 379).

Diphenacyl, *Dibenzoylaethan* $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COC_6H_5$, Schmp. 145° aus Phenacylbenzoylessigester (S. 379), bildet als γ-Diketon (I, 317) leicht: *Diphenylfurfuran, -thiophen* und *-pyrrol.*

Desylacetophenon, α,β-*Dibenzoylphenylaethan* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH_2.COC_6H_5$, Schmp. 126°, wird durch Condensation von Benzoïn und Acetophenon durch Cyankalium (B. **23**, R. 636; **26**, 60) gewonnen.

Bidesyl, *Dibenzoyldibenzyl* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 255°, entsteht aus Desoxybenzoïnnatrium mit Jod oder mit Desylbromid (B. **21**, 1355; **25**, 285) neben **Isobidesyl**, Schmp. 161°. Es liefert *Tetraphenylfurfuran*, das sog. *Lepiden*, und *Tetraphenylpyrrol.*

α,β-**Dibenzoylstyrol**, *Anhydroacetophenonbenzil* $C_6H_5CO.CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 129°, aus Benzil und Acetophenon mit alkoholischer Kalilauge, lagert sich durch Erhitzen in das isomere Triphenylcrotolacton, Schmp. 118°, unter Wanderung einer Phenylgruppe um:

$$\underset{\text{Dibenzoylstyrol}}{C_6H_5.COCH:C(C_6H_5)COC_6H_5} \longrightarrow \underset{\alpha,\gamma,\gamma\text{-Triphenylcrotolacton.}}{(C_6H_5)_2C(O)CH:C(C_6H_5)CO}$$

Dibenzoylstilben, *nadelförmiges Oxylepiden* $C_6H_5CO.C(C_6H_5):C(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 220°, welches durch Oxydation von Lepiden (s. o.) mit Salpetersäure oder von Thionessal (S. 369) mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht, liefert ebenso durch Erhitzen Tetraphenylcrotolacton, *tafelförmiges Oxylepiden*, Schmp. 136°:

$$\underset{\text{Dibenzoylstilben}}{C_6H_5COC(C_6H_5):C(C_6H_5)COC_6H_5} \longrightarrow \underset{\alpha,\beta,\gamma,\gamma\text{-Tetraphenylcrotolacton.}}{(C_6H_5)_2C(O)C(C_6H_5):C(C_6H_5)CO}$$

Ueber Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylstyrol und -stilben s. B. **24**, 510; **25**, R. 418. Durch Reduction wird das Dibenzoylstilben in Bidesyl (s. o.) übergeführt.

Diphenyltetraketon $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$ (+ H_2O), Schmp. 87⁰, ist wasserfrei roth, wasserhaltig gelb gefärbt; es entsteht durch Oxydation aus **Benzoylformoïn** $C_6H_5CO.CO.CH(OH)COC_6H_5$, Schmp. 170⁰, das sich aus 2 Mol. Phenylglyoxal mit CNK in ähnlicher Weise bildet wie Benzoïn aus Benzaldehyd (S. 370); das Benzoylformoïn wird auch leicht durch Einwirkung von Soda auf Isonitrosoacetophenonacetat $C_6H_5.COCH:NOCOCH_3$, gewonnen. Auf ähnliche Weise sind substituirte Diphenyltetraketone erhalten worden (B. 25, 3468). Das Diphenyltetraketon ist ein Glied folgender CO homologen Reihe:

Diphenyldiketon, Benzil	$C_6H_5COCOC_6H_5$ (S. 371).
Diphenyltriketon	$C_6H_5COCOCOC_6H_5$ S. 371).
Diphenyltetraketon	$C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$.

Mit Hydroxylamin liefert es nur ein 1,4-Dioxim $[C_6H_5C(NOH)CO]_2$, Schmp. 176⁰ u. Zers.; das 2,3-Dioxim oder Dibenzoylglyoxim C_6H_5. $COC(NOH)C(NOH)COC_6H_5$, Schmp. 108⁰ u. Zers., wird durch Reduction seines Superoxydes gewonnen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon entsteht: das 2,3-Dioxim liefert mit Hydroxylamin Diphenyltetraketoxim $C_6H_5[C(NOH)]_4C_6H_5$, Schmp. 225⁰ (B. 26, 528).

Carbonsäuren: **α-Phenylcinnamenylacrylsäure** $C_6H_5CH:CH.C(C_6H_5)$: COOH, Schmp. 188⁰, und deren Dioxymethylenderivat, **α-Phenylpiperinsäure**, Schmp. 209⁰, entstehen aus Zimmtaldehyd und Piperonylacroleïn mit Phenylessigsäure nach der Perkin'schen Reaction (B. 28, 1189).

Der Ester der **Benzoylphenacylessigsäure**, *α,β-Dibenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH_2.CH(COC_6H_5)COOR$ entsteht aus Benzoylessigester mit Phenacylbromid (S. 243); er liefert durch Ketonspaltung Diphenacyl (S. 378), durch Säurespaltung Benzoylpropionsäure (S. 256) und Benzoësäure.

Dibenzoylbernsteinsäure $\begin{matrix} C_6H_5COCHCO_2H \\ C_6H_5COCHCO_2H \end{matrix}$, ihr Aethylester, Schmp. 129⁰, entsteht aus Natriumbenzoylessigester mit Jod in ähnlicher Weise wie Diacetylbernsteinsäureester aus Acetessigester und liefert durch H_2O-Abspaltung *Diphenylfurfurandicarbonsäureester*.

Isomer mit Dibenzoylbernsteinsäure ist die **Diphenyloxalyldiessigsäure**, *Diphenylketipinsäure* $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$, deren Dinitril, Schmp. 270⁰ u. Zers., durch Condensation von Oxalester mit 2 Mol. Benzylcyanid entsteht. Durch Verseifen mit Salz- oder Schwefelsäure liefert das Nitril nicht die freie Säure sondern sogleich deren Anhydride, ein Monolacton, **Pulvinsäure** $OOC.CH(C_6H_5)CO.C:C(C_6H_5)$. COOH, Schmp. 214⁰, und ein Dilacton $OOC.C(C_6H_5):C.C:C(C_6H_5)COO$. Die Pulvinsäure entsteht auch aus der **Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5$, gelbe Prismen, Schmp. 110⁰, einer im Wolfsmoose und in der Flechte *Cetraria vulpina* enthaltenen Pflanzensäure, durch Kochen mit Kalkwasser; durch Natriummethylat wird die Pulvinsäure wieder in Salze der Vulpinsäure übergeführt. Die Vulpinsäure ist demnach wahrscheinlich als ein Methylester der Pulvinsäure zu betrachten (B. 27, R. 869). Die Pulvinsäure geht durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak über in **Hydrocornicularsäure**, *α,δ-Diphenyllaevulinsäure* $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, Schmp. 134⁰, welche durch Destillation mit Kalk: Phenaethylbenzylketon (S. 378), durch Erhitzen mit Kalilauge: Toluol und Phenylbernsteinsäure (S. 257) bildet. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen Pulvinsäure und Vulpinsäure in $2CO_2$ und Dibenzylglycolsäure; wenn man annimmt, dass sich dabei zunächst Diphenylketipin-

säure bildet, ist diese Reaction, abgesehen von der CO_2-Abspaltung, ein Analogon der Benzilsäureumlagerung (S. 273):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH(COOH).CO \\ C_6H_5CH(COOH).CO \end{array} \xrightarrow[-2CO_2]{+H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{array} > C(OH)COOH.$$

Isomer mit der Dibenzoylbernsteinsäure ist ferner auch die **Aethandibenzoyl-o-dicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CO.CH_2.CH_2COC_6H_4.COOH$, Schmp. 166°, welche durch Kochen mit Alkalien aus dem ihr entsprechenden Dilacton, dem **Aethindiphtalyl** $OOC.C_6H_4C:CH.CH:C.C_6H_4.COO$, Schmp. über 350°, gewonnen wird. Aethindiphtalyl entsteht durch Condensation von 2 Mol. Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von $2CO_2$ (B. **17**, 2770). Durch Natriumalkoholat wird es in Bisdiketohydrinden (S. 384) umgelagert.

VII. ω,ω-Diphenylpentangruppe: Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sind nicht bekannt.

Ketone: **Dibenzylidenaceton** $C_6H_5CH:CH.COCH:CHC_6H_5$, gelbe Nadeln, Schmp. 112°, entsteht aus Aceton und Benzaldehyd mit Natronlauge; es bildet sich dabei in erster Phase Benzalaceton (S. 267):

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{C_6H_5CHO} C_6H_5CH:CHCOCH_3 \xrightarrow{C_6H_5CHO} C_6H_5CH:CHCOCH:CHC_6H_5.$$

Aehnlich entsteht **Di-o-cumarketon** $(OHC_6H_4CH:CH)_2CO$, Schmp. 160°, in Form seiner Diglycoseverbindung durch Condensation von Helicin (S. 427) mit Aceton.

Ein Diketon ist das sog. **Benzamaron** $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)COC_6H_5$ (?), zwei Modificationen, Schmp. 219° und 180°, welches durch Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn, sowie durch Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn (S. 377) mittelst Natriumaethylat erhalten wird. In ähnlicher Weise lagert sich das Desoxybenzoïn auch an die ungesättigten Bindungen anderer Olefinderivate, wie α-Phenylzimmtsäurenitril, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylbrenztraubensäureester u. a. (B. **26**, 1087). Durch Spaltung mit Natriumaethylat entsteht aus Benzamaron das Na-salz der sog. Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$, mit Natriumisobutylat: Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$ (A. **275**, 50). Durch trockene Destillation wird das Benzamaron gespalten in Desoxybenzoïn, Benzylidendesoxybenzoïn und einen damit isomeren Körper (B. **26**, 818). Mit Hydroxylamin liefert es glatt *Pentaphenylpyridin* (s. d.).

Carboxylderivate der ω,ω-Diphenylpentangruppe: **Diphenacylessigsäure** $(C_6H_5COCH_2)_2CHCO_2H$, Schmp. 133°, wird aus **Diphenacylmalonsäureester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(CO_2R)_2$ oder **Diphenacylacetessigester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(COCH_3)COOC_2H_5$, Schmp. 83°, den Einwirkungsproducten von Phenacylbromid auf Malonsäureester und Acetessigester, gewonnen (B. **22**, 3225). Die Diphenacylessigsäure bildet als ε-Diketon mit Ammoniak ein *Pyridin*derivat.

VIII. ω,ω-Diphenylhexangruppe: **Oxalyldiacetophenon** $C_6H_5COCH_2COCOCH_2COC_6H_5$, Schmp. 180°, entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und Oxalester mit Natriumalkoholat. Ueber Reductionsproducte dieses Tetraketons s. B. **28**, 1206.

B. Condensirte Kerne.

Die im folgenden Abschnitt zu behandelnden condensirten Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen C-Atome von Benzolkernen noch an der Bildung anderer carbocyclischer Ringe theilnehmen, z. B.:

```
CH═CH╲C────CH      CH═CH╲C─────C╱CH═CH      CH═CH╲C╱CH═CH
|     ‖    ‖       |     ‖     ‖     |      |     ‖     |
CH═CH╱C╲CH₂╱CH     CH═CH╱C╲CH₂╱C╲CH═CH      CH═CH╱C╲CH═CH
   Inden                Fluoren                Naphtalin

       CH══CH       CH══CH
      /     \      /     \
    CH       C────C       CH
     \\     //     \\    //        u. a.
      C────C        C────CH
            \      /
             CH══CH
          Phenanthren.
```

Obgleich diese condensirten Kerne im allgemeinen noch den aromatischen Charakter tragen, weisen sie ihrer eigenthümlichen Structur gemäss, in ihrem Verhalten eine Reihe feinerer Abweichungen von den eigentlichen Benzolabkömmlingen auf (vgl. Naphtalin). Die Grundkohlenwasserstoffe der hierher gehörigen Gruppen finden sich meist gleich dem Benzol im Steinkohlentheer und werden daraus in grösserer oder geringerer Menge gewonnen. Technisch wichtig sind das Naphtalin und besonders das Anthracen, der Grundkohlenwasserstoff des Alizarins.

Wie die carbocyclischen Verbindungen der Tri-, Tetra- und Pentamethylenreihe von den Fettkörpern mit offener Kette zu den Benzolderivaten hinüberleiten, so bilden den Uebergang von den fettaromatischen Substanzen mit offener Seitenkette zu denjenigen, welche mehrere condensirte Benzolkerne enthalten, die Inden- und Hydrindenderivate, welche die Vereinigung eines Benzolkerns mit dem fünfgliedrigen Penten darstellen.

1. Inden- und Hydrindengruppe.

$$\alpha\, C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^{\gamma}}{CH_2^{\alpha}}\!\!>\!CH\,\beta \qquad\qquad C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!>\!CH_2$$

Inden — Hydrinden.

Das Inden hat seinen Namen von der Structurähnlichkeit mit dem Indol (s. d.), dessen Formel man durch Ersatz der Methylengruppe des Indens durch NH erhält.

Inden C_9H_6, Oel, Sdep. 178°, spec. Gew. 1,040 (15°), findet sich neben Cumaron (s. d.), dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist (B. **28**, 114), in der von 176—182° siedenden Fraction des Steinkohlentheers, aus der es mittelst seiner Pikrinsäureverbindung gewonnen wird (B. **23**, 3276). Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsproducten sind erhebliche Mengen Inden erhalten (B. **28**, 1331). Es ist ausserdem aus der synthetischen Hydrindencarbonsäure (S. 383) durch Destillation des Kalksalzes erhalten worden (B. **27**, R. 465). Inden wird durch Schwefelsäure verharzt, mit Chlor und Brom addirt es sich zu Dibrom- und Dichlorhydrinden; analog den Terpenen (S. 306) addirt es auch NOCl und N_2O_3: **Indennitrosit**, α- Schmp. 108° unter Zers., β- Schmp. 137° (B. **28**, 1331). Durch Behandlung mit Na und Alkohol wird Inden zu Hydrinden reducirt. Durch Glühhitze vereinigen sich 2 Mol. Inden unter Austritt von 4 H Atomen zu Chrysen (s. d.). Bz.-**Brominden** $C_6H_3Br(C_2H_4)$, Sdep.

243°, entsteht aus Hydrinden mit Brom (B. **26**, 2251) und giebt durch Oxydation Bromphtalsäure.

Derivate des Inden entstehen synthetisch nach folgenden, zum Theil an die Synthesen von Pentamethylenverbindungen erinnernden Methoden:

1) Benzolderivate mit der Gruppe $C_6H_5.C.\dot{C}.CO$ condensiren sich durch Wasserabspaltung zu Indenderivaten:

a) Nitro-α-alkylzimmtaldehyde geben durch Reduction Amido-β-alkylindene (B. **22**, 1830):

$$NO_2.C_6H_4\langle{}^{OCH}_{CH}\rangle C.CH_3 \longrightarrow NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle C.CH_3$$

Nitro-α-methylzimmtaldehyd Amido-β-methylinden.

Aehnlich liefern Benzylaceton und Benzylacetessigester beim Erwärmen mit Schwefelsäure γ-Methylinden und γ-Methylinden-β-carbonsäure (B. **20**, 1574; A. **247**, 157):

$$C_6H_5\langle{}^{OC-CH_3}_{CH_2}\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C=CH_3}_{CH_2}\rangle CH\ ;\quad C_6H_5\langle{}^{OC-CH_3}_{CH_2}\rangle C.CO_2H \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C=CH_3}_{CH_2}\rangle C.CO_2H$$

Benzylaceton γ-Methylinden Benzylacetessigsäure Methylinden-carbonsäure.

b) Substituirte Zimmtsäuren geben beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure *Indon*derivate; ebenso liefern halogen- und nitrosubstituirte, sowie im Kern und in der Seitenkette alkylirte Hydrozimmtsäuren *Dihydroindone*; Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure selber reagiren ebensowenig wie der Zimmtaldehyd (A. **247**, 140; B. **25**, 2095, 2129):

$$C_6H_5\langle{}^{HOCO}_{CBr}\rangle CBr \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CBr}\rangle CBr\ ;\quad C_6H_5\langle{}^{HOCO}_{CH_2}\rangle CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle CH.C_6H_5$$

Dibromzimmtsre Dibromindon α-Phenylhydrozimmtsre β-Phenylhydrindon.

2) Derivate des Hydrindens sind, in analoger Weise wie die Tetra- und Pentamethylenderivate (S. 5), durch Einwirkung von Xylylenhalogeniden auf Malonsäureester und Acetessigester mit Natriumalkoholat erhalten worden (B. **17**, 125; **18**, 378):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + Na_2C\langle{}^{CO_2R}_{CO_2R} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2R)_2.$$

3a) Der Oxalestercondensation zu Pentamethylenderivaten (S. 4) entspricht die Bildung von αγ-Diketohydrindenen aus o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern oder mit Ketonen (A. **252**, 72; B. **27**, 104, R. 19):

$$C_6H_4\langle{}^{COOR}_{COOR} + H_3C.CO_2R \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2R.$$

3b) Die aus Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren gewonnenen Phtalidverbindungen (S. 234) der Formel $C_6H_4\langle{}^{C=CHR}_{CO}\rangle O$ wurden durch Natriumalkylate in die Natriumverbindungen der isomeren Diketohydrindene umgewandelt (B. **26**, 954, 2576):

$$C_6H_4\langle{}^{C=CHR}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CHR.$$

4) Der cyclischen Ketonbildung höherer Paraffidicarbonsäuren (S. 4) entspricht die Bildung von Dihydroindonen durch Destillation der Salze von o-Phenylendiessigsäure und o-Hydrozimmtcarbonsäure (B. **26**, 222, R. 708):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CO\ ;\quad C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2.COOH}_{COOH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2.$$

5) Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Indenderivaten aus Naphtalinderivaten, wobei ein sechsgliedriger Benzolring in einen fünfgliedrigen Ring umgewandelt wird, ebenso wie aus Benzolderivaten

Pentamethylenderivate (S. 160) und aus Phenanthrenchinon u. ä. Fluorenderivate (S. 414, 415) gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidonaphtole u. s. w. (vgl. S. 389). Hierbei entstehen zunächst Ketoderivate des Naphtalins mit der Gruppe CO.CO oder $CO.CCl_2$, welche die Spaltung erleiden (B. **20**, 2890; **21**, 2719). So entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CO \\ CCl=CCl\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH).CO_2H \\ CCl \geqslant CCl\end{cases}$$

Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure.

γ-Methylinden $C_6H_4{:}C_3H_3.CH_3$, Sdep. 206°, entsteht synthetisch aus Benzylaceton, ferner aus seiner Carbonsäure durch CO_2 Abspaltung. **Bz.-Amido-β-methyl-, -aethyl-, -isopropylinden**, Schmp. 98°, 89° und 84° (s. o.).

β-Indencarbonsäure $C_6H_4.C_3H_3.COOH$, Schmp. 222—230°, entsteht durch Einwirkung von Brom bei 100° auf eine Chloroformlösung von Hydrindencarbonsäure (s. u.). **γ-Methyl-β-indencarbonsäure**, Schmp. 200°, aus Benzylacetessigester.

β,γ-Dichlor-α-oxyindencarbonsäure, Schmp. 100°, aus β-Dichlornaphtochinon (s. o.), wird durch Chromsäure zu Dichlorindon oxydirt.

β,γ-Dichlor- und **Dibromindon** $C_6H_4{:}C_3Br_2O$, Schmp. 90° und 123°, werden synthetisch aus Dichlor- und Dibromzimmtsäure erhalten; das γ-Chloratom ist in diesen Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge bez. fetten oder aromatischen Aminen leicht durch OH und NHR ersetzbar. **β-Chlor-** und **β-Brom-γ-oxyindon**, Schmp. 114° und 119°. **β-Chlor-** und **Brom-anilidoindon**, Schmp. 204° und 170°. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird die Chloroxyindencarbonsäure in **β-Chlorindon-γ-carbonsäure** umgewandelt (B. **28**, R. 279).

Perchlorindon $C_6Cl_4{:}C_3Cl_2O$, Schmp. 149°, entsteht in eigenthümlicher Reaction aus einem *Penten*derivat, der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, dem Spaltungsproduct von Hexachlordiketo-R-hexen, durch Erwärmen mit Wasser oder Natriumacetatlösung (A. **272**, 243; B. **26**, 521):

$$2\begin{matrix}CCl=CCl \\ | \\ CCl_2-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH \\ CO_2H\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CCl=CCl-C-CCl \\ | \qquad\qquad \| \\ CCl=CCl-C-CO\end{matrix}\!\!>\!CCl + 3CO_2 + 6HCl$$

Hexachloroxypentencarbonsre Perchlorindon.

Hydrindenderivate: **Hydrinden** $C_6H_4{:}C_3H_6$, Oel, Sdep. 177°, entsteht durch Reduction von Inden mit Na und Alkohol. **Dichlor-** und **Dibromhydrinden** $C_6H_4{:}C_3H_4Br_2$, Oel und Schmp. 44°, geben beim Erwärmen mit Wasser **Chlor-** und **Bromoxyhydrinden**, Schmp. 129° und 131°, die in der Kälte durch Ammoniak in **Amidooxyhydrinden**, Schmp. 133°, umgewandelt werden; letzteres geht durch salpetrige Säure in **β,γ-Dioxyhydrinden**, *Hydrindenglycol* $C_6H_4{:}C_3H_4(OH)_2$, Schmp. 120°, über (B. **26**, 1539).

Hydrinden-β-methyl-, -aethyl- und **-phenylketon** entstehen durch Destillation von Hydrindencarbonsäure mit Benzoësäure, Propionsäure und Essigsäure (B. **26**, 2251).

Hydrinden-β-carbonsäure $C_6H_4(CH_2)_2CH.CO_2H$, Schmp. 130°, wird durch Destillation seiner Salze in Inden, durch Brom in Indencarbonsäure übergeführt, durch MnO_4K zu o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 260) oxydirt. Sie entsteht durch CO_2-Abspaltung aus **Hydrinden-β-dicarbonsäure**, Schmp. 199°, deren Ester synthetisch aus Xylylenbromid mit Malonsäureester gebildet wird; mit Acetessigester wird **β-Acethydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CH_2)_2C{<}^{COCH_3}_{CO_2R}$ erhalten.

α-Hydrindon $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2$, Schmp. 41°, Sdep. 244°, entsteht durch trockene Destillation von o-Carbohydrozimmtsäure (S. 239), sowie aus o-Cyanhydrozimmtsäureester (S. 239) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Phenylhydrazon Schmp. 131°. Das Oxim, Schmp. 146°, wird durch Reduction in α-Amidohydrinden, Sdep. 220°, und dieses durch N_2O_3 in α-Oxyhydrinden, Schmp. 54°, übergeführt (B. **26**, R. 708).

Durch Erhitzen von o-, m- und p-Methylhydrozimmtsäure entstehen o-, m- und p-**Methyl-α-hydrindon**, auf deren Constitution aus der Oxydation zu verschiedenen Methyl-o-phtalsäuren geschlossen werden kann. Aehnlich verhalten sich Bz.-**Chlor-**, **Brom-**, **Jod-** und **Nitrohydrindone** (B. **25**, 2095).

β-Methyl-α-hydrindon, Sdep. 168° (11 mm), und **β-Phenyl-α-hydrindon**, Schmp 78°, entstehen aus α-Methyl- und Phenylhydrozimmtsäure; durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wird das β-Phenylhydrindon theils in **β-Phenyloxyhydrindon**, Schmp. 129°, theils durch Ringspaltung in Desoxybenzoïn-o-carbonsäure $C_6H_4(COOH).CH_2.COC_6H_5$ (S. 374) übergeführt (B. **26**, 2095). **γ-Phenyl-α-hydrindon**, Schmp. 78°, entsteht aus β,β-Diphenylpropionsäure (B. **26**, 2128).

Tetrachlor-α-hydrindon $C_6H_4:CCl_4O$, Schmp. 108°, das Additionsproduct von Chlor an Dichlorindon (S. 383), wird durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge leicht zu o-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten (S. 268). **Chlordibromhydrindon-γ-carbonsäure** $C_6H_4:[CClBr_2O(COOH)]$, Schmp. 171°, aus Chlorindon-γ-carbonsäure (S. 383) und Brom, wird ebenso zu einer substituirten Homophtalsäure gespalten (S. 389).

β-Hydrindon $C_6H_4(CH_2)_2CO$, Schmp. 61°, Sdep. 220—225° u. Zer. aus o-phenylendiessigsaurem Kalk (S. 239); Hydrazon Schmp. 120°. Das Oxim, Schmp. 155°, giebt durch Reduction *β-Amidohydrinden* (B. **26**, R. 709).

α,γ-Diketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CH_2$, Schmp. 130° u. Zers., entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.), bildet farblose Nadeln, die sich in Alkalien leicht mit gelber Farbe lösen; die H Atome der zwischen den beiden Ketogruppen befindlichen Methylengruppe haben sauren Charakter. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Monohydrazon, Schmp. 163°, und ein Dihydrazon $C_6H_4(C:NNHC_6H_5)_2CH_2$, Schmp. 171°; durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid wird das Monohydrazon eines Triketohydrindens $C_6H_4(CO)_2C:NNHC_6H_5$ gewonnen, das auch durch Spaltung von Benzaldiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2C{=}CHC_6H_5$, dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Diketohydrinden, durch Phenylhydrazin entsteht. Durch Erwärmen des Diketohydrindens für sich oder Kochen mit Wasser bildet sich **Anhydrobisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C{=}C<^{C_6H_4}_{CH_2}>CO$, welches intensiv gefärbte Metallverbindungen liefert; durch Phenylhydrazin wird diese Substanz in zwei Moleküle Diketohydrindendihydrazon gespalten (A. **277**, 362). **β-Methyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$, Schmp. 85°, entsteht aus seiner Carbonsäure, sowie durch Umlagerung von Aethylidenphtalid (S. 282, 382); seine Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl **β-Dimethyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, das auch aus der Dinatriumverbindung der Diketohydrindencarbonsäure mit JCH_3 gewonnen wird. **β-Phenyldiketohydrinden**, Schmp. 145°, wird aus Benzalphtalid, **Bisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CH{-}CH(CO)_2C_6H_4$, violette Nadeln, Schmp. über 350°, aus Aethindiphtalyl (S. 380) erhalten (B. **26**, 2576).

β-Acetyl- und **Benzoyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CH.COR$, Schmp. 110°

und 108°, aus Phtalsäureester mit Aceton und Acetophenon, scheinen durch Alkalien sehr leicht aufspaltbar zu sein. (B. **27**, 104).

β-Dichlordiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CCl_2$, Schmp. 125°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf γ-Oxychlorindon (S. 383). Es wird durch verdünnte Natronlauge leicht in o-Phtalsäure gespalten (B. **21**, 491, 2380).

Diketohydrindencarbonsäureester $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$, Schmp. 75—78°, aus Phtalsäureester mit Essigester und Natriumalkoholaten, wird ebenso wie die entsprechende Säure (B. **26**, 954) sehr leicht in Diketohydrinden übergeführt. **β-Methyldiketohydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$, aus Phtalsäureester und Propionsäureester.

Eine Vereinigung des Pentenkerns mit zwei Benzolkernen, ein Dibenzopenten, stellt das **Fluoren** dar, welches in Gemeinschaft mit dem Chrysenfluoren und Picenfluoren erst im Anschluss an die condensirten Kerne der Phenanthrengruppe (S. 410, 412), Phenanthren, Chrysen und Picen, zu denen die erstgenannten Körper in nahen genetischen Beziehungen stehen, abgehandelt wird.

2. Naphtalingruppe. [1]

Das Naphtalin $C_{10}H_8$, unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers 1816 von Garden aufgefunden, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, von dem es sich durch die Zusammensetzungsdifferenz C_4H_2 unterscheidet. Es entsteht gleich dem Benzol durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, daher sein Vorkommen im Steinkohlentheer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leitet sich vom Naphtalin eine Reihe von den Benzolkörpern ganz analogen Derivaten ab. Von den zahlreichen Abkömmlingen des Naphtalin werden im Folgenden nur die wichtigeren berücksichtigt.

Constitution des Naphtalinkernes.

Das Verhalten des Naphtalins wird in befriedigender Weise durch die zuerst von Erlenmeyer sen. (A. **137**, 346) aufgestellte Formel erklärt:

H H
H H
H H
H H

derzufolge dasselbe aus 2 Benzolkernen besteht, denen zwei in Orthostellung befindliche C-Atome gemeinsam sind. Bewiesen wurde diese Formel von Graebe 1866 (A. **149**, 20).

Das Vorhandensein eines Benzolkerns ergiebt sich aus der Oxydation des Naphtalins zu o-Phtalsäure (S. 19, 233). Durch Oxydation von Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ erhält man ebenfalls o-Phtalsäure; ver-

[1] „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate" von Reverdin und Fulda, Basel, Genf, Lyon 1894.

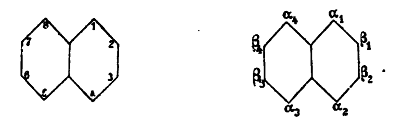
wandelt man aber das Dichlornaphtochinon mit PCl_5 in Tetrachlornaphtalin, so giebt dieses durch Oxydation Tetrachlor-o-phtalsäure. Es ist also im zweiten Falle der Benzolkern oxydirt worden, der im ersteren unangegriffen blieb. Ein ganz ähnlicher Weg der Beweisführung wurde bereits früher (S. 19) erwähnt: Nitronaphtalin, durch Nitriren von Naphtalin erhalten, liefert Nitro-o-phtalsäure; Amidonaphtalin aber, durch Reduction des obigen Nitronaphtalins erhalten, liefert o-Phtalsäure:

Daraus geht hervor, dass dass das Naphtalin aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen bestehen muss. Ueber andere Formeln, wie die „centrische" von Bamberger und die Armstrong'sche Formel vgl. B. **23**, R. 337, 692; **24**, R. 651, 728:



Bamberger Armstrong.

Isomerieen der Naphtalinderivate. Die durch diese Formel des Naphtalins bedingten Isomerieen seiner Derivate stehen mit den thatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung. Man bezeichnet die Substituenten nach dem Schema:



Durch Ersatz eines H-Atoms im Naphtalin können stets zwei isomere Monoderivate entstehen, die man als α- und β-Derivate unterscheidet, je nachdem der Substituent dem, beiden Kernen gemeinschaftlichen, Complex $>C=C<$ benachbart oder durch eine CH Gruppe davon getrennt ist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α_1, α_2, α_3, α_4) einerseits und 2, 3, 6, 7 (β_1, β_2, β_3, β_4) sind gleichwerthig. Für die Gleichwerthigkeit der vier α-Stellungen ist der Beweis von Liebermann (A. **183**, 254) und Atterberg (B. **9**, 1736) erbracht worden. Die hierbei angewendete Methode ist eine ähnliche wie die zum Nachweis der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffatome (S. 15) befolgte.

Ob ein Substituent α- oder β-Stellung einnimmt, entscheidet meist die Oxydation zu dem betreffenden o-Phtalsäurederivat, z. B. entsteht aus α-Nitronaphtalin: [1,2,3]-Nitrophtalsäure, folglich muss die Nitrogruppe der Ansatzstelle des zweiten Benzolkerns im Naphtalin benachbart sein. Die Constitution des α-Oxynaphtalins oder α-Naphtols geht auch aus seiner Synthese mittelst Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$ (S. **274**) hervor. Ausserdem können nur α-Derivate des Naphtalins in, dem p-Benzo-

chinon analoge Chinone übergeführt werden, da nur diese ein freies H-Atom in Parastellung zum Substituenten haben. Durch letzteren Umstand werden auch noch andere Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Naphtalinderivate bedingt, so das Vereinigungsvermögen der Naphtole und Naphtylamine mit Diazokörpern (S. 398) u. a. m.

Disubstitutionsproducte des Naphtalins vermögen bei gleichen Substituenten bereits in zehn Isomeren aufzutreten, die man durch Zahlen oder Präpositionen (B. **26**, R. 533) bezeichnet[1]):

1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,3	2,6	2,7
Ortho-	Meta-	Para-	Ana-	Epi-	Kata-	Peri-		Amphi-	Pros-

Die Stellung der Substituenten in Diderivaten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren entscheiden, indem man dadurch zunächst feststellen kann, ob die Substituenten in demselben Kern (*isonuclear*) oder in verschiedenen Kernen (*heteronuclear*) stehen. Isonucleare Substitutionsproducte mit benachbarten Substituenten zeigen im Allgemeinen das nämliche Verhalten wie die Orthosubstitutionsproducte des Benzols, indem sie ähnliche Condensationsproducte (S. 82, 141, 145, 148) bilden wie jene. Indessen scheint ein Unterschied zwischen Stellungen, wie 1,2 und 2,3, zu bestehen; z. B. zeigen sich nur solche Amidonaphtaline zur Naphtochinolinringbildung (s. d.) befähigt, in denen sich der Pyridinring an α-β-ständige C-Atome anschliessen kann. Man muss annehmen, dass die doppelten Bindungen im Naphtalin nicht so leicht verschiebbar sind wie im Benzol (S. 23). Eigenthümlich ist ferner das Verhalten der 1,8- oder Peri-Diderivate des Naphtalins, welche ganz ähnlich den o-Diderivaten eine Reihe von Heteroringbildungen zeigen.

Naphtalinringbildungen.

Naphtalin bildet sich durch pyrogene Condensation aus einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen, wie *Aethylen*, *Acetylen*, *Aether* u. s. w. Wichtiger sind solche Bildungsweisen des Naphtalinkerns, bei denen bereits e i n Benzolkern vorgebildet ist:

1) Ein Gemisch von *Benzol* und *Acetylen* durch glühende Rohre geleitet liefert Naphtalin (Bull. **7**, 306).

2) Beim Leiten von *Phenylbutylen* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder dessen Dibromid in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin:

$$C_6H_5\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \quad\;\; | \\ CH_2=CH\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH=CH\\ \quad\;\; | \\ CH=CH\end{array}\right. + 4H.$$

3) Aus *Xylylenbromid* und *Acetylentetracarbonsäureesternatrium* entsteht Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester, das beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure liefert, deren Silbersalz durch Destillation in Naphtalin übergeht (B a e y e r und P e r k i n, B. **17**, 488; vgl. Bildung des Tetramethylen- und Indenrings S. 5 u. 382):

1) In dem folgenden Schema ist, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzol (S. 18), das Doppelsechseck des Naphtalins durch zwei parallele Striche ersetzt.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + \begin{matrix}NaC(CO_2R)_2\\|\\NaC(CO_2R)_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH_2-C(CO_2R)_2\\ \quad\quad |\\CH_2-C(CO_2R)_2\end{cases}.$$

4) Aus *Phenylisocrotonsäure* bildet sich beim Erhitzen α-**Naphtol** (Fittig u. Erdmann, B. **16**, 43; A. **247**, 372; **255**, 263; **275**, 284; vgl. Bildung von Indenderivaten S. 382):

$$C_6H_5\begin{cases}CH{=\!=}CH\\ \quad\quad |\\OC(OH)-CH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH{=\!=}CH\\ \quad\quad |\\C(OH){=}CH\end{cases} + H_2O$$

Phenylisocrotonsäure α-Naphtol.

Ganz ähnlich entstehen 5-, 6- und 7-*Chlor-1-naphtol* aus o-, m- und p-*Chlorphenylparaconsäure*, aus α- und β-*Methylparaconsäure*: 2- und 4-Methylnaphtole, aus β-*Benzallaevulinsäure* $C_6H_5\begin{cases}CH{=\!=}CH.COCH_3\\ \quad\quad |\\OC(OH)-CH_2\end{cases}$ α-Naphtol-3-methylketon (B. **26**, 345) u. a. m.

5) Beim Erhitzen von *Anilin* mit *Brenzschleimsäure* (s. d.) und Chlorzink auf 300° entsteht α-Naphtylamin (B. **20**, R. 221):

$$NH_2.C_6H_5 + O\begin{cases}CO_2H.C{=\!=}CH\\ \quad\quad |\\CH{=}CH\end{cases} = NH_2.C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH\\ \quad\quad |\\CH{=}CH\end{cases} + CO_2 + H_2O$$

Anilin Brenzschleimsre α-Naphtylamin.

Aehnlich bildet sich α-Naphtylamin durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Mannit unter Druck.

6) 2 Mol. Styrylenalkohol oder Phenylglycol (S. 241) werden durch verdünnte H_2SO_4 zu β-Phenylnaphtalin condensirt (A. **240**, 137):

$$C_6H_5\begin{cases}CH(OH).CH_2(OH)\\ \end{cases} + CH_2(OH)-CH(OH)C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ \quad\quad |\\CH{=}C.C_6H_5\end{cases}.$$

Als Zwischenproduct entsteht dabei Phenylacetaldehyd.

Naphtalinringspaltungen.

Das Naphtalin und die meisten Naphtalinderivate werden durch energisch wirkende Oxydationsmittel in o-Phtalsäure und substituirte o-Phtalsäuren unter Zerstörung eines Benzolkernes übergeführt; erleichtert wird die Oxydation durch Einführung einer Amidogruppe in den zu oxydirenden Kern (vgl. S. 386). In manchen Fällen ist es gelungen, durch Mässigung der Oxydationswirkung Zwischenproducte dieser Reaction oder sogar die primären Ringspaltungsproducte festzuhalten.

1) Aufspaltung durch gelinde Oxydation: a) Naphtalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Phtalsäure *Phenylglyoxyl-o-carbonsäure* (S. 260) (B. **28**, R. 490):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO.COOH\\COOH\end{cases}$$

Naphtalin Phenylglyoxyl-o-carbonsäure.

1b) α- und β-Naphtol mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt liefern ebenfalls o-Carbophenylglyoxylsäure; aus β-Naphtol wurde bei vorsichtiger Oxydation neben andern Körpern o-*Zimmtcarbonsäure* (S. 283) erhalten (B. **10**, 115):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}C(OH)\\CH{=}CH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH \quad COOH\\CH{=\!=}CH\end{cases}$$

β-Naphtol o-Zimmtcarbonsäure.

Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit MnO_4K treten Producte auf, die bei der Reduction u. a. *Isatincarbonsäure* $NH_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\[2]COCOOH\end{cases}$ er-

geben (B. **28**, 1641). Naphtalsäure (S. 405) liefert *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (S. 260).

1c) Besonders leicht gelingt die Spaltung hydrirter Naphtalinderivate (S. 407): Dihydro-β-naphtol giebt mit Permanganat *Dihydroisocumarincarbonsäure*, Tetrahydronaphtylenglycol liefert mit Bichromat in der Kälte *Phenylen-o-diessigsäure* (S. 239) (B. **26**, 1833):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH=CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH\\COO\quad COOH\end{matrix};\quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH_2-CHOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$$

Dihydro-β-naphtol — Dihydroisocumarincarbonsäure — Tetrahydronaphtylenglycol — o-Phenylendiessigsäure.

ac-Tetrahydronaphtylamin liefert mit Permanganat o-Hydrozimmtcarbonsäure (S. 238, 409), ar-Tetrahydronaphtylamin dagegen durch Oxydation des amidirten Benzolkerns Adipinsäure neben Oxalsäure (B. **22**, 767):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH_2).CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}COOH\quad COOH\\CH_2-CH_2\end{matrix};\quad NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix} + \begin{matrix}HOOC.CH_2-CH_2\\HOOC.CH_2-CH_2\end{matrix}$$

ac-Tetrahydronaphtylamin — o-Carbohydrozimmtsäure — ar-Tetrahydronaphtylamin — Oxalsäure — Adipinsäure.

2) Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation. Sehr mannigfaltig sind die Ringspaltungen, welche vom β-Naphtochinon und dessen Derivaten aus mittelst Chlor oder unterchloriger Säure bewirkt wurden, und welche den Benzolringspaltungen (S. 28) ganz analog verlaufen. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden: entweder es wird aus dem Naphtalinring zunächst ein Indenring gebildet, der dann weiterhin durch Spaltung in o-Diderivate des Benzols übergeführt wird, wie beim Dichlornaphtochinon (s. u.); oder die Spaltung verläuft ohne intermediäre Indenbildung, wie beim β-Naphtochinon oder dem Nitro-β-naphtochinon (s. u.) (Zincke, B. **27**, 2753 u. a. O.).

Beispiele: a) β-Naphtochinon liefert durch Einwirkung von unterchloriger Säure Dioxydiketotetrahydronaphtalin, welches durch Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton (S. 260) übergeführt wird (B. **25**, 3599):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CH=CH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CHOH-CHOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\quad COOH\\CHOH-CH\end{matrix}$$

β-Naphtochinon — Dioxydiketotetrahydronaphtalin — o-Phenylglycerincarbonsäurelacton.

b) Nitro-β-naphtochinon liefert mit Chlor zunächst ein Chloradditionsproduct, welches leicht unter Ringspaltung in o-(α,β-Dichlornitraethyl)-benzoylcarbonsäure übergeht; letztere giebt durch Oxydation mit Chromsäure unter Verlust von HCl und CO_2 Nitrochlormethylphtalid, welches auch direct durch Behandlung des Nitrochinons mit Chlor und Wasser erhalten wird (B. **25**, R. 732):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CH=C.NO_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CHCl.CClNO_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\CHCl.CHClNO_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO>O\\CH-CHClNO_2\end{matrix}$$

Nitro-β-naphtochinon — Chloradditionsproduct — o-(α,β-Dichlornitroaethyl)-benzoylcarbonsäure — Nitrochlormethylphtalid.

c) 3,4-Dichlor-β-naphtochinon wird durch Alkali in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 383) umgelagert; letztere kann gespalten werden 1) indem man sie durch CrO_3 in Dichlorindon überführt, dessen Chloradditionsproduct, Tetrachlorhydrindon, durch alkoholisches Natron o-Trichlorvinylbenzoësäure liefert; oder 2) man erhitzt die Säure mit Vitriolöl auf 100° bis 110°, wobei sie in β-Chlorindon-γ-carbonsäure übergeht; das Bromadditionsproduct letzterer Säure wird durch Alkali zu α-Chlorbrommethylenhomophtalsäure gespalten (B. **28**, R. 279):

1,5- Schmp. 107⁰; 1,6- Schmp. 48⁰; 1,7- Schmp. 62⁰, Sdep. 286⁰; 1,8- Schmp. 83⁰; 2,3- Schmp. 120⁰; 2,6- Schmp. 135⁰, Sdep. 285⁰; 2,7- Schmp. 114⁰ (B. **24**, 3475, R. 653, 704, 709; **26**, R. 536).

Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, Schmp. 168⁰, **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, Schmp. 203⁰, Sdep. 403⁰.

Bromnaphtaline $C_{10}H_7Br$, α- Schmp. 5⁰, Sdep. 279⁰; β- Schmp. 59⁰, Sdep. 282⁰. **Jodnaphtaline** $C_{10}H_7J$, α-Verbindung, Oel, Sdep. 305⁰; β-Verbindung, Schmp. 54,5⁰. α-Jodnaphtalin wird auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Quecksilberdinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ in Schwefelkohlenstoff gewonnen. Ueber **Naphtyljodidchloride** und **Jodosonaphtaline** s. B. **27**, 599.

2) **Nitronaphtaline:** **α-Nitronaphtalin** $C_{10}H_7$-α-NO_2, gelbe Nadeln, Schmp. 61⁹, Sdep. 304⁰, entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; es liefert mit PCl_5 erhitzt: α-Chlornaphtalin, durch Oxydation mit Chromsäure: v-Nitrophtalsäure, mit MnO_4K, s. S. 388). **β-Nitronaphtalin**, Schmp. 79⁰, wird aus β-Nitronaphtylamin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Wasserstoff, oder besser aus β-Diazonaphtalinnitrit $C_{10}H_7.N{=}N.O.NO$ mit Cu_2O gewonnen (B. **20**, 1494). Verschiedene **Dinitronaphtaline** wurden durch Nitriren von Naphtalin bei höheren Temperaturen erhalten: 1,5- (α-) Verbindung, Schmp. 216⁰; die 1,8- (β-) Verbindung, Schmp. 170⁰, liefert beim Erhitzen mit CNK sog. *naphtocyaminsaures* Kalium $C_{28}H_{17}N_8O_9K$; aus beiden Dinitronaphtalinen entsteht durch Erhitzen mit SO_4H_2 und reducirenden Mitteln *Naphtazarin* oder Dioxynaphtochinon (B. **27**, R. 959); das 1,3- (γ-) **Dinitronaphtalin** Schmp. 144⁰, wird aus Amidodinitronaphtalin gewonnen. Auch bei sehr niedrigen Temperaturen, —50—55⁰, entstehen aus Naphtalin mit Salpetersäure verschiedene Dinitronaphtaline (B. **26**, R. 362). Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Dinitronaphtalinen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (B. **28**, 367) entstehen **Tri-** und **Tetranitronaphtaline**; letztere explodiren zum Theil beim Erhitzen heftig.

3) **Nitrosonaphtaline:** **Mononitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$, Schmp. 89⁰, Zersetz. 134⁰, wird durch Einwirkung von NOBr auf Quecksilberdinaphtyl gewonnen. **1,4-Dinitrosonaphtalin**, bei 120⁰ verpuffendes Pulver, entsteht aus α-Naphtochinondioxim (S. 403) durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz; ähnlich entsteht aus β-Naphtochinondioxim **1,2-Dinitrosonaphtalin**, Schmp. 127⁰ (B. **19**, 349; **21**, 434).

4) **Amidonaphtaline, Naphtylamine.** a) Primäre Amine. Im Gegensatz zu den Anilinen werden die Naphtylamine leicht gewonnen durch Erhitzen der Oxynaphtaline oder Naphtole mit Chlorzink-Ammoniak (S. 56).

α-Naphtylamin $C_{10}H_7$-α-NH_2, Schmp. 50⁰, Sdep. 300⁰, wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin oder durch Erhitzen von α-Naphtol mit $ZnCl_2$- oder $CaCl_2$-Ammoniak auf 250⁰ erhalten und bildet sich auch beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit Brenzschleimsäure (S. 388). Es krystallisirt in flachen Nadeln, besonders schön aus Anilin, färbt sich an der Luft roth, sublimirt leicht und besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch. Es verhält sich im allgemeinen den Phenylaminen ganz ähnlich (vgl. S. 55). Durch Na in amylalkoholischer Lösung wird es zu α-Tetrahydronaphtylamin (S. 408) re-

ducirt, durch Kochen mit Chromsäure zu α-Naphtochinon oxydirt. In den Lösungen der Salze des α-Naphtylamins erzeugen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Silbernitrat, einen azurblauen Niederschlag (*Oxynaphtylamin* $C_{10}H_9NO$: A. **129**, 255).

β-**Naphtylamin**, Schmp. 112°, Sdep. 294°, aus β-Naphtol und $ZnCl_2$-Ammoniak, ist geruchlos und wird durch Eisenchlorid u. dergl. nicht gefärbt, durch Chamäleonlösnng wird es zu Phtalsäure oxydirt Durch Reduction liefert es β-Tetrahydronaphtylamin.

b) Secundäre und tertiäre Naphtylamine: Naphtylalkylamine entstehen analog den Alkylanilinen aus Naphtylaminen mit Halogenalkylen oder Erhitzen der HCl-Naphtylamine mit Alkoholen: **α-Naphtylmethylamin** $C_{10}H_7NHCH_3$, Sdep. 293°; **α-Naphtyläthylamin**, Sdep. 303°; **β-Naphtyldimethylamin** $C_{10}H_7$-β-$N(CH_3)_2$, Schmp. 46°, Sdep. 305° (B. **13**, 2053). Beim Erhitzen von HCl-α- und β-Naphtylamin mit Anilin und Chlorzink entstehen die **Phenylnaphtylamine** $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$. Beim Erhitzen der Naphtylamine mit $ZnCl_2$ oder mit HCl auf 180—190°, oder mit α- und β-Naphtol entstehen verschiedene Dinaphtylamine. **β,β-Dinaphtylamin** $C_{10}H_7$-β-NH-β-$C_{10}H_7$, Schmp. 171°, Sdep. 471°, tritt als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von β-Naphtylamin auf. Es zerfällt mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt in β-Naphtylamin und β-Naphtol. Mit Schwefel erhitzt liefert es das dem Thiodiphenylamin (S. 146) entsprechende Thiodinaphtylamin $NH(C_{10}H_6)_2S$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pct.) auf β-Naphtylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht durch Verkettung zweier Naphtalinkerne *Naphtidin* $(C_{10}H_6.NH_2)_2$ (B. **25**, R. 949) (S. 406).

c) Säurederivate der Naphtylamine gleichen vollkommen denjenigen der Aniline (vgl. S. 66—77). Bemerkenswerth ist das Verhalten der **Naphtylbenzolsulfamide** $C_{10}H_7.NH.SO_2C_6H_5$, welche in hohem Grade in ihrem Verhalten den Naphtolen (S. 396) gleichen, indem sie in Alkalien löslich sind, mit Diazosalzen in ganz ähnlicher Weise kuppeln u. s. w. (B. **27**, 2370). Ueber **Naphtylcarbaminchloraethylester** $C_{10}H_7.NH.COOC_2H_4Cl$ und deren Umsetzungsproducte vgl. B. **25**, R. 9.

d) Substituirte Naphtylamine: Halogensubstituirte Naphtylamine bilden sich durch directe Substitution oder aus den substituirten Naphtolen mit NH_3. Nitrirt man Acet-α-naphtylamin und verseift darauf, so entstehen 1,2- und **1,4-Nitronaphtylamin**. Die 1,4-Verbindung, Schmp. 191°, giebt durch Oxydation α-Naphtochinon, durch Eliminirung der NH_2-Gruppe: α-Nitronaphtalin, durch Kochen mit Kalilauge: 1,4-Nitronaphtol (B. **19**, 796: **25**, R. 432); die 1,2-Verbindung, Schmp. 144°, liefert β-Nitronaphtalin (S. 392) und 2,1-Nitronaphtol (S. 397).

Durch Nitriren von Acet-β-naphtylamin und Verseifen der Acetverbindung entsteht **1-Nitro-2-naphtylamin**, Schmp. 127°, welches mit N_2O_3 und Alkohol α-Nitro-naphtalin liefert. Durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in conc. H_2SO_4 entstehen 2,5- und **2,8-Nitronaphtylamin** (B. **25**, 2076).

e) Naphtylendiamine: Diamidonaphtaline, Naphtylendiamine sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamidonaphtalinen, ferner durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen und aus Dioxy- und Amidooxynaphtalinen durch Erhitzen mit NH_3 erhalten worden (B. **21**, R. 839; **22**, R. 42; **26**, 188). Die o-Naphtylendiamine eignen sich wie die o-Phenylendiamine

zu Condensationsreactionen, indem sie *Naphtoderivate heterocyclischer Ringe* (vgl. S. 82) bilden. Den o-Naphtylendiaminen gleichen hierin bis zu einem gewissen Grade die 1,8- oder *Peri*verbindungen (S. 387).

1,2-Naphtylendiamin, Schmp. 98°, aus β-Nitro-α-naphtylamin und aus β-Naphtochinondioxim (S. 403) durch Reduction gewonnen, und **2,3-Naphtylendiamin**, Schmp. 191°, aus 2,3-Dioxynaphtalin mit NH_3 bei 240°, geben mit N_2O_3 *Naphtoazimide*, mit Carbonsäuren *Anhydrobasen*, mit o-Diketonen *Chinoxaline* u. s. w. (B. **25**, 2714; **26**, 188; **27**, 761). Ganz ähnliche Heteroringbildungen zeigt das 1,8- (Peri-) **Naphtylendiamin**, Schmp. 67°, aus 1,8-Dinitro- oder 1,8-Dioxynaphtalin; jedoch condensirt es sich im Gegensatz zu den o-Diaminen nicht mit o-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, zu *Azinen* (B. **22**, 861).

1,3- (m-) Naphtylendiaminderivate erhält man auch aus Naphtylaminsulfosäuren (S. 395), welche die SO_3H-Gruppe in Metastellung zum NH_2 enthalten, durch Einwirkung von Aminen.

1,4-Naphtylendiamin, Schmp. 120°, durch Spaltung von α-Amidoazonaphtalin mit Zn und Salzsäure oder aus α-Nitroamidonaphtalin gewonneen, bildet mit Fe_2Cl_6 α-Naphtochinon, mit Chlorkalk Naphtochinondichlorimid. 2,5- und **2,8-Naphtylendiamin** vgl. B. **25**, 2080, 2082.

5) Diazo- und Azoverbindungen des Naphtalins: Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumnitrit auf die Salze der Naphtylamine entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Benzoldiazoverbindungen (S. 85) analog mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden.

Azonaphtaline konnten nicht wie die Azobenzole durch Reduction von Nitronaphtalinen erhalten werden: **α-Azonaphtalin** $C_{10}H_7N{=}NC_{10}H_7$, Schmp. 190°, entsteht aus Amidoazonaphtalin (s. u.) durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol. Es bildet rothe oder stahlblaue Prismen, sublimirt leicht und löst sich in conc. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Aehnlich wurden gewonnen **Benzolazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2C_6H_5$, Schmp. 65°. **o-Toluolazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2C_7H_7$, Schmp. 52° (B. **26**, 143). Eine gemischte Azoverbindung ist der **Naphtylazoacetessigester** $C_{10}H_7.N_2.CH(COCH_3)CO_2R$, Schmp. 94°, welcher aus Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigester entsteht, durch Kali in Naphtylazoaceton, durch Säurespaltung in Naphtylazoessigsäure übergeführt wird (B. **24**, R. 571).

Amidoazonaphtaline: **α-Amidoazonaphtalin** $C_{10}H_7\text{-}\alpha\text{-}N_2\text{-}\alpha\text{-}C_{10}H_6\text{-}\alpha_1\text{-}NH_2$, Schmp. 175°, wird durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. HCl-Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin $C_{10}H_7N_2.NHC_{10}H_7$ (vgl. S. 92) umlagert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird α-Amidoazonaphtylamin in α-Naphtylamin und 1,4-Naphtylendiamin zerlegt; beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin geht es in *Naphtalinroth*, einen Safraninfarbstoff über. **β-Amidoazonaphtalin**, Schmp. 156°, aus β-Naphtylamin (B. **19**, 1282).

α-Naphtylaminazobenzolsulfosäure $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.NH_2$, aus Sulfanilsäure mit HCl-Naphtylamin, wird durch Kali *orange*, durch Säuren *roth* gefärbt (Reaction auf salpetrige Säure).

Die o-Azoverbindungen der β-Naphtylalphylamine, wie **Benzolazo-β-naphtylphenylamin** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]N{:}N.C_6H_5\\[2]NH.C_6H_5\end{cases}$, geben durch Oxydationsmittel *Ammoniumbasen* der *Pseudoazimidgruppe*, durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren unter Anilinabspaltung *Naphtophenazine* (B. **28**, 328):

$$C_{10}H_6{<}^{N:NC_6H_5}_{NHC_6H_5} \xrightarrow{O} C_{10}H_6{<}^{N}_{N(OH)(C_6H_5)}{>}NC_6H_5; \quad C_{10}H_6{<}^{N:NC_6H_5}_{NHC_6H_5} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_{10}H_6{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$$

Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf β-Naphtylamine vgl. auch B. **18**, 3132; **20**, 1167; **24**, R. 765.

6) Hydrazinverbindungen des Naphtalins: Dem Hydrazobenzol entspricht das **Hydrazonaphtalin** $C_{10}H_7NH.NHC_{10}H_7$, Schmp. 275⁰, das aus Azonaphtalin durch Reduction mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht und beim Erwärmen mit Salzsäure in das isomere *Naphtidin* oder Diamidodinaphtyl umgelagert wird (B. **18**, 3255; vgl. Benzidinumlagerung S. 103). **Naphtylhydrazine** $C_{10}H_7.NHNH_2$, α-Verbindung, Schmp. 117⁰, β-Verbindung, Schmp. 125⁰, entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **19**, R. 303). Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen, welche durch Condensation *Naphtindol*derivate bilden, und weisen überhaupt die gleichen Abkömmlinge und Heteroringbildungen auf wie die Phenylhydrazine (vgl. S. 110 bis 116) (B. **19**, R. 831; **22**, R. 672 u. a.).

7) **Sulfosäuren:** Beim Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen α- und β-**Naphtalinsulfosäure** und zwar bei niedriger Temperatur (80⁰) vorwiegend α-Säure, Schmp. gegen 90⁰, bei höherer Temperatur (160⁰) und Ueberschuss von SO_4H_2 mehr β-Säure, Schmp. gegen 101⁰; die α-Säure lagert sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β-Säure um. Die freien Säuren sind zerfliessliche, krystallinische Substanzen, man trennt die beiden Säuren von einander mittelst der Calcium- oder Bleisalze. Die α-Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200⁰ in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β-Säure dabei unverändert bleibt. α-Sulfosäurechlorid, Schmp. 66⁰, Sdep. 195⁰ (13 mm), β-Sulfosäurechlorid, Schmp. 76⁰, Sdep. 201⁰ (13 mm) (J. pr. Ch. **47**, 49). Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc. SO_4H_2 entstehen zwei isomere Disulfosäuren: 2,6- und 2,7-**Naphtalindisulfosäure**, die man durch Krystallisation ihrer Chloride aus Benzol trennt (B. **9**, 592). Weitere Naphtalindisulfosäuren wurden durch Sulfirung der Naphtalinmonosulfosäuren, durch Oxydation von Thionaphtolsulfosäuren, aus den Naphtylamindisulfosäuren u. a. m. erhalten; nach ähnlichen indirecten Methoden wurden auch eine Reihe isomerer **Naphtalintrisulfosäuren** dargestellt (B. **24**, R. 654, 707, 715; **27**, R. 81; Proc. **126**, 168). **Chlornaphtalinsulfosäuren** sind theils durch Sulfiren der Chlornaphtaline, theils aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Ersatz der NH_2 Gruppe durch Halogen erhalten werden (B. **24**, R. 658, 707 u. f.; **25**, 2479; Ch. Z. 1895, 1114). **Nitronaphtalinsulfosäuren** werden durch Sulfiren der Nitronaphtaline oder Nitriren der Sulfosäurechloride gewonnen (B. **26**, R. 536).

Naphtylaminsulfosäuren sind zum Theil technisch wichtig, indem sie mit Tetrazokörpern der Benzidinreihe combinirt werthvolle Farbstoffe liefern:

a) α-Naphtylamin mit übersch. conc. SO_4H_2 bei 130⁰ behandelt, liefert zunächst 1,4-**Naphtylaminsulfosäure, Naphtionsäure**, die auch aus Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit durch gleichzeitige Reduction und Sulfirung entsteht (Ch. Z. 1895, 1114); die Säure krystallisirt mit $^1/_2H_2O$, ist schwer löslich in Wasser, Na-Salz $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$ +

$4H_2O$; mit der Tetrazoverbindung des Benzidins combinirt bildet sie das *Congoroth.*

Bei längerem Erwärmen von α-Naphtylamin mit SO_4H_2 auf 130° entsteht statt der 1,4-Säure die 1,5-**Naphtylaminsulfosäure**, *Naphtalidinsäure*, und auch diese weicht schlieslich der 1,6-Säure (B. **26**, R. 534). 1,8- oder peri-**Naphtylaminsulfosäure** entsteht aus der peri-Nitrosulfosäure. Derivate der 1,8-Säure zeigen Neigung zur Wasserabspaltung, indem sich sog. Sultame bilden, z. B.: $(SO_3H)_2C_{10}H_4<^{SO_2}_{NH}$, 1,8-**Naphtsultam-2,4-disulfosäure**, $(SO_3H)_3C_{10}H_3<^{SO_2}_{NH}$, 1,8-**Naphtsultamtrisulfosäure** (B. **27**, 2137). Durch Verschmelzen dieser Sultame mit Kali erhält man peri-Amidonaphtolderivate (B. **28**, R. 636).

b) Durch Sulfirung von β-Naphtylamin entstehen je nach der angewandten Temperatur vier verschiedene isomere β-Naphtylaminsulfosäuren (A. **275**, 262):

SO_3H, NH_2	SO_3H, NH_2	SO_3H, NH_2	SO_3H, NH_2
α-Säure, (Badische Säure)	β-Säure, (Brönner'sche Sre)	F- oder δ-Säure	γ-Säure, (Dahl'sche Säure).

welche auch aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren (S. 399) mit NH_3 gewonnen werden. Werthvoll sind besonders die β- und die F- oder δ-Säure, welche mit o-Tetrazoditolyl combinirt schöne rothe, blaustichige Farbstoffe liefern. Technisch wichtig sind ferner noch einige β-Naphtylamindisulfosäuren:

SO_3H, SO_3H, NH_2	SO_3H, HO_3S, NH_2	SO_3H, HO_3S, NH_2
Amidosulfosäure G. (B. **24**, R. 716)	Amidosulfosäure R. (B. **24**, R. 707)	δ-Amidosulfosäure. (B. **24**, R. 715).

Ueber weitere β-Naphtylaminpolysulfosäuren s. B. **27**, 1193. In denjenigen β-Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in m-Stellung zur NH_2 Gruppe enthalten, wird beim Erhitzen mit Aminen die Sulfogruppe leicht durch den Aminrest ersetzt (B. **28**, R. 311).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtionsäure (s. o.) entsteht: 1,4-**Diazonaphtalinsulfosäure, Diazonaphtionsäure** $C_{10}H_6<^{SO_2}_{N=N}>O$, welche durch Paarung mit α-Naphtol den Farbstoff Roccelin, mit α-Naphtol-α-sulfosäure das Azorubin S liefert. Durch Paarung verschiedener **Azonaphtalindiazosulfosäure**, wie $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5<^{N_2}_{SO_2}>O$ mit Naphtolsulfosäuren entstehen Azoschwarzfarbstoffe, wie Naphtolschwarz, Wollschwarz u.a.

8) Naphtalinsulfinsäuren entstehen durch Reduction der Sulfosäurechloride: α-**Naphtalinsulfinsäure** $C_{10}H_7.SO_2H$, Schmp. 84°, β-Säure, Schmp. 105° (B. **26**, R. 271), und verhalten sich ganz ähnlich wie die Benzolsulfinsäuren (S. 125) (B. **25**, 230).

9) **Naphtole:** Die Oxyderivate des Naphtalins oder Naphtole zeigen im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die Phenole, jedoch ist die Hydroxylgruppe in den ersteren leichter beweglich;

mit Ammoniak erhitzt bilden sie glatt Naphtylamine. Auch tritt die Ester- und Aetherbildung (B. **15**, 1427) bei den Naphtolen leichter ein als bei den Phenolen. Naphtole finden sich im Steinkohlentheer (A. **227**, 143).

α-**Naphtol** $C_{10}H_7$-α-OH, Schmp. 94°, Sdep. 278—280°, entsteht aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und aus α-Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. Bemerkenswerth ist seine Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure (S. 388). α-Naphtol ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln, riecht phenolartig und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol $(C_{10}H_6OH)_2$; mit salpetriger Säure entstehen 2,1- und 4,1-Nitrosonaphtol (S. 403); Chlor in eisessigsaurer Lösung liefert verschiedene gechlorte Naphtole und Ketohydronaphtaline; ClO_3K und HCl giebt Dichlornaphtochinon (A. **152**, 301); Reduction mit Na und Alkohol führt in ar-Tetrahydronaphtol (S. 409) über, Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung spaltet zu Carbophenylglyoxylsäure (S. 388). Acetverbindung $C_{10}H_7$-α-OC_2H_3O, Schmp. 46°.

β-**Naphtol** $C_{10}H_7$-β-OH, Schmp. 122°, Sdep. 286°, aus β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtylamin gewonnen, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und scheidet dann ebenfalls ein Dinaphtol aus. Mit salpetriger Säure bildet β-Naphtol 1,2-Nitrosonaphtol (S. 403). Acetverbindung $C_{10}H_7$-β-OC_2H_3O, Schmp. 46°.

Naphtolalkyläther entstehen aus den Naphtolen beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure auf 150° (B. **15**, 1427). α-**Naphtolaethyläther**, Sdep. 277°. β-**Naphtolmethyläther** und α-**Aethyläther** werden unter den Namen Jara-Jara und Nerolin als Parfümeriemittel in den Handel gebracht (B. **26**, 2706), α- und β-**Dinaphtyläther**, Schmp. 110° und 106° (B. **13**, 1840; **14**, 195).

Homologe Naphtole, wie 2,1- und 3,1-**Methylnaphtol** $C_{10}H_6(CH_3)OH$, Schmp. 80° und 92°, sind aus Phenyl-α- und -β-methylisocrotonsäure gewonnen worden (A. **255**, 272). 1,4-**Dimethyl-3-naphtol** $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, Schmp. 136°, entsteht aus *Santonin* (S. 430) (B. **28**, R. 116, 619).

Substituirte Naphtole: Substituirte α-Naphtole werden auf synthetischem Wege aus substituirten Phenylisocrotonsäuren erhalten (vgl. B. **26**, R. 537). Im übrigen werden sie nach ähnlichen Methoden gewonnen wie die substituirten Phenole (S. 135).

a) Nitronaphtole: 4,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$, Schmp. 164°, 2,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$, Schmp. 195°, entstehen durch Oxydation von 4,1- bez. 2,1-Nitrosonaphtol (S. 403) mit Ferridcyankalium oder Salpetersäure (B. **25**, 973), oder durch Kochen der entsprechenden Nitronaphtylamine mit Kalilösung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Nitronaphtole, oder auf Naphtalin-α-sulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtoldisulfo-

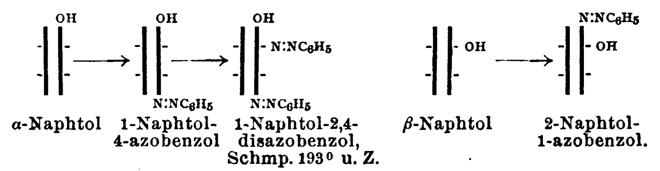
säure (A. **152**, 299) entsteht: **2,4-Dinitro-α-naphtol**, Schmp. 138⁰. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aequ. der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$ findet in der Färberei als *Naphtalingelb* oder *Martiusgelb* Anwendung, dient auch häufig zum Färben von Nahrungsmitteln. Das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsufosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}[1]OK\\ [8]SO_3K\end{cases}$ (B. **24**, R. 709), welche durch Nitriren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das *Naphtolgelb*. **Trinitro-α-naphtol**, Schmp. 177⁰.

Durch Oxydation von α-Nitroso-β-naphtol (S. 403), oder aus Nitro-β-naphtylamin mit Kali entsteht **α-Nitro-β-naphtol**, Schmp. 103⁰. Andere Nitro-β-naphtole und -naphtoläther s. B. **25**, 2079, R. 670.

b) Amidonaphtole: werden durch Reduction von Nitronaphtolen, aus Dioxynaphtalinen mit NH_3, durch Spaltung von Naphtolazoverbindungen (s. u.) u. a. m. gewonnen; **1,4-Amidonaphtol** $C_{10}H_6(NH_2).OH$, durch Reduction von 1,4-Nitronaphtol oder Spaltung von α-Naphtolorange $C_{10}H_6(OH)N_2.C_6H_4SO_3H$ (s. u.) erhalten, ist sehr unbeständig, giebt durch Oxydation α-Naphtochinon. Aethyläther $C_{10}H_6(OC_2H_5)NH_2$, Schmp. 96⁰, 4-Acetamino-1-naphtolaethyläther, *Naphtacetin*, Schmp. 189⁰ (B. **25**, 3059). **2-Amido-α-naphtol**, aus 2,1-Nitronaphtol, oxydirt sich an der Luft zu Imidooxynaphtalin oder β-Naphtochinonimid $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{O}\rangle$ oder $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{O}$ (S. 404), das sich in violetten Häutchen abscheidet, mit Carbonsäuren u. s. w. bildet 2,1-Amidonaphtol *Anhydrobasen* oder *Naphtoxazole* (vgl. S. 141 u. B. **25**, 3430).

1-Amido-β-naphtol, durch Reduction von 1-Nitro- oder Nitroso-β-naphtol oder Spaltung von β-Naphtolorange (s. u.) erhalten, giebt durch Oxydation β-Naphtochinon. **2,3-Amidonaphtol**, Schmp. 234⁰, entsteht aus 2,3-Dioxynaphtalin mit conc. Ammoniak bei 135—140⁰ (B. **27**, 763).

c) Azonaphtole: Die Naphtole lassen sich mit allen Diazoverbindungen leicht zu Azokörpern zusammensetzen. Die α-Naphtole nehmen die Diazogruppe sowohl in Para-(4-) als in die Ortho-(2-) Stellung auf, sodass schliesslich Disazoverbindungen erhalten werden; bei den β-Naphtolen tritt die Diazogruppe nur in die der OH Gruppe benachbarte α-Stellung:



α-Naphtol 1-Naphtol-4-azobenzol 1-Naphtol-2,4-disazobenzol, Schmp. 193⁰ u. Z. β-Naphtol 2-Naphtol-1-azobenzol.

Dieselben Substanzen gewinnt man auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die *Naphtochinone* (S. 403). Das α-Naphtochinonphenylhydrazon ist identisch mit 1-Naphtol-4-azobenzol; aus β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin erhält man einen Körper, der wahrscheinlich das aus α-Naphtol direct nicht darstellbare **1-Naphtol-2-azobenzol**, Schmp. 128⁰, ist, da er durch Diazobenzolchlorid in das 1-Naphtol-2,4-disazobenzol übergeführt wird, und auch durch sein sonstiges Verhalten die Annahme einer Hydroxylgruppe rechtfertigt (B. **24**, 1592; **28**, 2414).

Die Naphtolazofarbstoffe haben für die Farbstoffindustrie grosse Bedeutung gewonnen. Sie werden fast ausschliesslich in Form ihrer Sulfo-

säuren angewandt, welche 1) durch Combination der Naphtole mit Diazosulfosäuren gewonnen werden, wie α-**Naphtolorange** OH[1]$C_{10}H_6$[4].N_2.C_6H_4.SO_3H, β-**Naphtolorange** OH[2]$C_{10}H_6$[1]$N_2C_6H_4SO_3H$, **Roccellin** OH[2]$C_{10}H_6$[1]N_2 $C_{10}H_6$.SO_3H, **Biebricher Scharlach** OH[2]$C_{10}H_6$[1]$N_2C_6H_3(SO_3H)N_2C_6H_4SO_3H$, aus α- bez. β-Naphtol mit Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfobenzolazobenzolsulfosäure; 2) durch Combination von Diazosalzen mit Naphtolsulfosäuren entstehen.

Durch Reduction der Azonaphtole entstehen Amidonaphtole neben Aminen. Eigenthümlich ist das Verhalten der Benzolazo-p-naphtoläther bei der Reduction mit $SnCl_2$: sie liefern 2-Anilido-1,4-amidonaphtoläther $C_{10}H_5(OR)(NH_2)(NHC_6H_5)$; der Anilinrest wandert also in den Kern (B. **25**, 1013).

d) Naphtolsulfosäuren sind in grosser Anzahl dargestellt und in die Technik eingeführt worden. Sie bieten ihren Darstellungsweisen und ihrem Verhalten nach gegenüber den Phenolsulfosäuren (S. 144) im Wesentlichen nichts Neues; im Folgenden wird daher nur eine Uebersicht über die technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe gegeben[1]):

α-Naphtolmonosulfosäuren $C_{10}H_6OH.SO_3H$

OH	SO_3H	
1	2	Schäffer'sche α-Säure A. **152**, 293.
1	3	B. **26**, R. 31.
1	4	Neville u. Winther'sche Säure, B. **24**, 3157; **27**, 3458; A. **273**. 102.
1	5	L-Säure, A. **247**, 343.
1	7	B. **22**, 993.
1	8	Schöllkopf'sche Sre, A. **247**, 306; B. **23**, 3088.

α-Naphtoldisulfosäuren $C_{10}H_5OH.SO_3H.SO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	
1	2	4	Disulfosäure für *Martiusgelb* S. 398.
1	2	7	B. **25**, 1400.
1	3	8	ε-Disulfosäure, B. **22**, 3227.
1	4	6	D. R. P. 41957.
1	4	7	B. **24**, R. 709.
1	4	3	Disulfosäure S, B. **23**, 3090.

α-Naphtoltrisulfosäuren $C_{10}H_4OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$

OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H	
1	2	4	7	Sulfosäure f. *Naphtolgelb* (S. 398).
1	3	6	8	Sulfosre f. *Chromotrop* B. **24**, R. 485.

β-Naphtolmonosulfosäuren

OH	SO_3H	
2	6	Schäffer'sche β-Säure, A. **152**, 296.
2	8	*Croceïn*säure B. **22**, 453; **24**. R. 654.
2	5	γ-Monosulfosäure, B. **22**, R. 336.
2	7	F- oder δ-Säure (vgl. S. 394), B **20**, 1426; **22**, 724.

β-Naphtoldisulfosäuren

OH	SO_3H	SO_3H	
2	3	6	**R-Säure**, B. **22**, 396.
2	3	7	δ-Disulfosäure, B. **20**, 2906.
2	4	8	Disulfosäure C. B. **26**, R. 259.
2	6	8	**G-Säure**, B. **24**, R. 707.

β-Naphtoltrisulfosäuren

OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H	
2	3	6	8	B. **16**, 462.

(Andere β-Naphtoltrisulfosäuren s. B. **27**, 1207, 1209.)

Von diesen Säuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen hauptsächlich die Säure von Neville und Winther, welche der Naphtionsäure

[1]) Vgl. Nietzki: Organische Farbstoffe.

(S. 395) entspricht und am reinsten aus α-Naphtylcarbonat mit conc. H_2SO_4 gewonnen wird, ferner die R-Säure und die G-Säure Anwendung, die mit Benzol- und Naphtalindiazosalzen eine Reihe von *Ponceau-* und *Bordeaux-*farbstoffen der verschiedensten Nüancen erzeugen. Von denjenigen Naphtolsulfosäuren, welche eine OH- und SO_3H Gruppe in 1,8- oder Peristellung enthalten, leiten sich lactonartige Anhydride ab, sog. Sultone (vgl. Sultame S. 396). **Naphtsulton** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]O \\ \quad | \\ [8]SO_2\end{cases}$, Schmp. 154°, Sdep. über 360°, entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung der Perinaphtylaminsulfosäure. In heissen Alkalien löst sich das Sulton zu Salzen der Perinaphtolsulfosäure. Sultone sind ferner von 1,3,8- und 1,4,8-Naphtoldi- und 1,3,6,8-trisulfosäure erhalten worden.

e) Amidonaphtolsulfosäuren entstehen durch reductive Spaltung der Azoverbindungen von Naphtolsulfosäuren, ferner aus Nitrosonaphtolen durch Reduction und Sulfurirung, welche beiden Processe man gemeinsam bewirken kann durch Behandlung der Nitrosonaphtole mit schwefliger Säure (B. **27**, 23, 3050); aus 1,2-Nitrosonaphtol entsteht so **1,2,4-Amidonaphtolsulfosäure** $C_{10}H_5[1]NH_2[2]OH[4]SO_3H$; die isomere 2,1,4-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[4]SO_3H$ bildet durch Oxydation schon an der Luft *Imidooxynaphtalinsulfosäure* $SO_3H.C_{10}H_5\begin{cases}O \\ | \\ NH\end{cases}$, einen schwarzvioletten, seifen- und lichtechten Farbstoff (B. **25**, 1400; **26**, 1279). Die 2,1,6-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[6]SO_3H$ ist unter den Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannt. Farbtechnisch wichtig sind: die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G. (B. **25**, R. 830) und die 1-Amido-8-naphtol-3,6-disulfosäure H. (B. **26**, R. 460, 917).

f) Dioxynaptaline: Von den zehn möglichen isomeren Dioxynaphtalinen sind neun bekannt. Hervorzuheben sind die durch Reduction der Naphtochinone entstehenden Hydronaphtochinone: **β-Hydronaphtochinon** $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$, Schmp. gegen 60°, wird aus β-Naphtochinon (S. 402) durch Kochen mit schwefliger Säure erhalten, wirkt starkätzend, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird. **α-Hydronaphtochinon** $C_{10}H_6[1,4](OH)_2$, Schmp. 173°, entsteht aus α-Naphtochinon durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor, oder Zink und Salzsäure, durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α-Naphtochinon oxydirt. **2,3-Dioxynaphtalin**, Schmp. 216° (B. **27**, 762). Vgl. ferner A. **247**, 356; B. **23**, 519 u. a.

g) Trioxynaphtaline sind das α- und β-Hydrojuglon, die sich in den grünen Schalen unreifer Wallnüsse von *Juglans regia* finden (B. **18**, 463, 2567). **α-Hydrojuglon** $C_{10}H_5[1,4,5](OH)_3$, Schmp. 169°, entsteht auch durch Reduction von *Juglon* (S. 402), zu welchem es sich in Lösung an der Luft schnell wieder oxydirt. Beim Destilliren verwandelt es sich in **β-Hydrojuglon**, Schmp. 97°, das sich nicht zu Juglon oxydiren lässt, aber durch alkohol. Salzsäure wieder in die α-Verbindung zurückgeführt wird.

h) Thionaphtole werden durch Reduction von Naphtalinsulfosäurechloriden oder aus den Diazonaphtalinen (vgl. S. 90, 145) gewonnen. **Thionaphtol**, *Naphtylmercaptan* $C_{10}H_7.SH$, α- flüssig, Sdep. 286°, β- Schmp. 81°, Sdep. 286° (B. **22**, 821; **23**, R. 327). Das Bleisalz $(C_{10}H_7\text{-}\beta\text{-}S)_2Pb$ giebt mit Brombenzol erhitzt **Phenyl-β-naphtylsulfid**, Schmp. 51° (B. **24**, 2266); durch Erhitzen der Naphtylbleimercaptide für sich sind verschiedene **Dinaphtylsulfide** dargestellt worden, die sich auch nach anderen Methoden gewinnen lassen (B. **26**, 2816). Durch Einwirkung von Chlor-

schwefel auf β-Naphtol erhält man **Dioxydinaphtylsulfid** $S(C_{10}H_6.OH)_2$, Schmp. 211⁰, das sich leicht oxydiren lässt zu einer *Dehydro*verbindung: $S<\begin{smallmatrix}C_{10}H_6O\\C_{10}H_6O\end{smallmatrix}$ (B. 27, 2993; 28, 114) (vgl. Zweikernchinone S. 335). **Naphtalindisulfhydrate** $C_{10}H_6(SH)_2$ s. B. 25, 2735.

10) **Chinone:** Dem Benzoparachinon entspricht das 1,4- oder α-Naphtochinon, dem Orthochinon der Benzolreihe, das nur in Form einiger Derivate bekannt ist (S. 155), das 1,2- oder β-Naphtochinon.

Für die Constitution der 1,4- oder α-Chinone gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 156 bei den Benzochinonen entwickelt wurden:

α-**Naphtochinon** $O=[1]C_{10}H_6[4]=O$ oder $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$, Schmp. 125⁰, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die schon unter 100⁰ sublimiren. Es besitzt den eigenthümlichen Chinongeruch und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es entsteht 1) durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung; 2) leichter gewinnt man es durch Oxydation von 1,4-Diamido- oder 1,4-Dioxynaphtalin, von 1,4-Amidonaphtol (A. 286, 70), α-Naphtylamin u. a. mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (B. 20, 2283). 3) Benzolazonaphtol wird durch PbO_2 und Schwefelsäure in der Kälte in Diazobenzolsulfat und α-Naphtochinon zerlegt (B. 24, R. 733).

Durch Salpetersäure wird α-Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch Reduction bildet es α-Hydronaphtochinon. Ueber Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin s. bei den stickstoffhaltigen Chinonabkömmlingen (S. 408).

Substituirte α-Naphtochinone: a) α-Naphtochinon addirt zwei Atome Chlor oder Brom, die Additionsproducte spalten leicht HCl und HBr ab und geben β-**Chlor-** und β-**Brom-α-naphtochinon**, Schmp. 117⁰ und 130⁰. Durch unterchlorige Säure wird α-Naphtochinon in *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CH\\|\\CO-CH\end{smallmatrix}>O$ umgewandelt, das unter Spaltung der Aethylenoxydbindung leicht die Elemente von H_2O, HCl und $NH_2C_6H_5$ aufnimmt; die primären Additionsproducte erleiden leicht die verschiedensten Umformungen und liefern: *Oxynaphtochinon*, *Chloroxynaphtochinon*, *Anilidooxynaphtochinon*, *Oxynaphtochinonanil* und andere Körper; vgl. B. 25, 3599.

b) Amidoderivate: Mit primären Aminen erhitzt liefert α-Naphtochinon, Alkyl- oder Alphylamidonaphtochinone: **2-Anilido-α-naphtochinon** $C_{10}H_5O_2[2]NHC_6H_5$, rothe Nadeln, Schmp. 191⁰. Das **2-Amido-α-naphtochinon**, Schmp. 203⁰, wird neben dem isomeren Oxy-α-naphtochinonimid aus Amido-α-naphtochinonimid (S. 404) durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. 27, 3337; vgl. B. 28, 348).

c) Oxynaphtochinone: **2-Oxy-α-naphtochinon**, *Naphtalinsäure* $C_{10}H_5O_2[2]OH$, Schmp. gegen 188⁰, entsteht durch Kochen von Anilido-

naphtochinon (s. o.) mit verdünnter Natronlauge oder von Oxynaphtochinonanil (S. 404) mit Alkohol und Schwefelsäure. **Jodoxynaphtochinon,** *Jodnaphtalinsäure* $C_{10}H_4O_2[2]OH[3]J$, durch Jodiren von Naphtalinsäure (B. **28**, 348). Die o-Oxy- und o-Amidonaphtochinonderivate (vgl. auch die entsprechenden Naphtochinonanile S. 404) liefern mit o-Diaminen und o-Oxyaminen leicht Farbstoffe der *Paroxazin-* und *Paradiazin*reihe (s. d. und B. **28**, 353).

5-Oxy-α-naphtochinon, Juglon, gelbe Nadeln, Schmp. 150—155° u. Zers., entsteht durch Oxydation von α-Hydrojuglon (S. 400) mit Eisenchlorid, wird auch durch Oxydation von 1,5-Dioxynaphtalin mit Chromsäure gewonnen (B. **20**, 934). Ist in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitrooxyphtalsäure, *Juglonsäure* (B. **19**, 164).

Oxyjuglon, Dioxy-α-naphtochinon, Schmp. 220° u. Zers., entsteht durch Oxydation der alkalischen Juglonlösung an der Luft. Ein isomeres **5,6-Dioxy-α-naphtochinon,** *Naphtalizarin* oder **Naphtazarin** genannt, entsteht aus verschiedenen α-Dinitronaphtalinen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz reducirender Agentien (B. **27**, 3462, R. 959; A. **286**, 26). Es entspricht dem Alizarin (S. 423) uud ist ein werthvoller *Beizenfarbstoff.* Ein **2,3-Dioxy-α-naphtochinon** ist wahrscheinlich das sog. *Isonaphtazarin*, das aus β-Naphtochinon durch wenig Chlorkalklösung, sowie aus 2,3-Oxyanilido-α-naphtochinon (s. o.) durch Erhitzen mit Brom erhalten wird (B. **25**, 409, 3606). Ein homologes Dioxynaphtochinon ist die **Carminsäure,** der Farbstoff der Cochenille, die als 8-*Methyl*-2,6-*dioxy-α-naphtochinon* aufgefasst wird (S. 431).

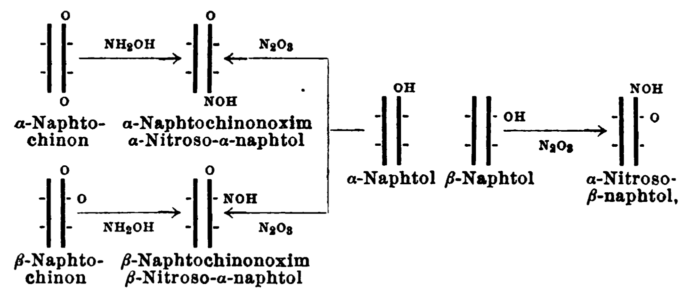
β-Naphtochinon $C_{10}H_6[1,2]O_2$ entsteht durch Oxydation von β-Amido-α-naphtol (S. 398) am besten mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 531; **21**, 3472). Es bildet rothe Nadeln, die sich bei 115—120° zersetzen, ist im Gegensatz zu den Parachinonen geruchlos und nicht flüchtig; es gleicht dem Anthrachinon (S. 421) und mehr noch dem Phenanthrenchinon (S. 411), indem es wie letzteres die Reactionen eines Orthodiketons zeigt: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown CO{-}CO\end{matrix}$.

Mit zwei Atomen Chlor und Brom bildet es wie α-Naphtochinon Additionsproducte, die durch Halogenwasserstoffabspaltung **Chlor-** und **Brom-β-naphtochinon** bilden. Durch wenig Chlorkalklösung wird aus β-Naphtochinon neben verschiedenen andern Producten (A. **286**, 59): Isonaphtazarin, ein Dioxy-α-naphtochinon, gewonnen; eine derartige Umlagerung von 4-Oxy-oder 4-Amido-β-naphtochinonderivaten in Oxy-α-naphtochinonderivate ist eine häufiger beobachtete Erscheinung (vgl. Oxy-α-naphtochinonanil S. **404**). Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird β-Naphtochinon unter Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton übergeführt (S. 389). Aehnlich wird das durch Nitriren von β-Naphtochinon gewonnene **3-Nitro-1,2-naphtochinon,** Schmp. 158°, durch Behandlung mit Chlor und Wasser in o-Diderivate des Benzols gespalten (S. 389); dagegen erleidet das **3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon** durch Alkali zunächst Umlagerung in Dichlorindenoxycarbonsäure (S. 390). Durch Permanganat wird β-Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch schweflige Säure zu β-Naphtohydrochinon (S. 400), durch HJ-Säure β-Naphtol reducirt (B. **26**, R. 586).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Naphtochinone.

1) Naphtochinonphenylhydrazone: Ungleich den Benzochinonen (S. 156) bilden sowohl α- als β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone (B. **28**, 2414), die jedoch wahrscheinlich als Azonaphtole aufzufassen sind (vgl. S. 398).

2) Nitrosonaphtole, Naphtochinonoxime: Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bilden α- und β-Naphtochinon Naphtochinonoxime, welche auch aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen und daher auch als Nitrosonaphtole aufgefasst werden können: $C_{10}H_6(O)(NOH)$ oder $C_{10}H_6(OH)(NO)$ (vgl. Nitrosophenole S. 139). Es entstehen so drei isomere Verbindungen, deren genetische Beziehungen durch das folgende Schema ausgedrückt sind:



Alle drei Isomeren sind schwache Säuren. Durch Oxydation geben sie die entsprechenden Nitronaphtole (S. 397).

α-Nitroso-α-naphtol, α-Naphtochinonoxim, Schmp. 190°, und **β-Nitroso-α-naphtol, β-Naphtochinonoxim**, Schmp. 152°, sind farblose Verbindungen; das β-Naphtochinonoxim wird am besten aus 1-Oxy-2-naphtoësäure (S. 405) mit salpetriger Säure, unter Abspaltung der Carboxylgruppe (B. **26**, 1280), gewonnen. **α-Nitroso-β-naphtol**, gelbbraune Prismen, Schmp. 106°, fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Nickels vom Kobalt, des Eisens vom Aluminium, ferner zur Bestimmung des Kupfers dienen (B. **18**, 2728; **20**, 283). Das Eisensalz der aus Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure (S. 399) mit N_2O_3 gewonnenen **α-Nitroso-β-naphtolsulfosäure** $C_{10}H_5(SO_3H)O(NOH)$ ist der Wollfarbstoff *Naphtolgrün* (B. **24**, 3741).

Die Aether der Nitrosonaphtole, die aus den Silbersalzen mit Jodalkyl und zum Theil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylamin gewonnen werden (B. **18**, 571, 2225), geben bei der Reduction Amidonaphtole, ein Beweis für die „Oximformel" (S. 140) der sog. Nitrosonaphtole.

α-Naphtochinondioxim $C_{10}H_6$-1,4-$(NOH)_2$, Schmp. 207°, entsteht aus α-Nitroso-α-naphtol mit Hydroxylaminchlorhydrat (B. **21**, 433).

β-Naphtochinondioxim $C_{10}H_6$-1,2-$(NOH)_2$, Schmp. 149°, entsteht sowohl aus β,α- als auch aus α,β-Nitrosonaphtol mit HCl-Hydroxylamin (B. **17**, 2064, 2582). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es nach Art der Glyoxime ein Anhydrid $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [2]N\end{matrix}\right\}>O$, Schmp. 78°, das man als *Naphtofurazan* bezeichnen kann (vgl. I, 321). Durch Reduction der Naphtochinondioxime entstehen Naphtylendiamine (S. 393).

3) Naphtochinonchlorimide (vgl. S. 161): Die Naphtochinonmonochlorimide werden aus Amidonaphtolen, die Dichlorimide aus Naphty-

lendiaminen mit Chlorkalklösung gewonnen (B. **27**, 238); sie gleichen den Benzochinonchlorimiden, zeigen jedoch nicht dieselben Farbstoffcondendensationen wie jene (B. **27**, 242): **α-Naphtochinonchlorimid** $C_{10}H_6[1.4](NCl)O$, Schmp. 109°. **α-Naphtochinondichlorimid** $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$, Schmp. 137°.

β-Naphtochinon-α-chlorimid, Schmp. 87° und **β-Naphtochinon-β-chlorimid**, Zersetzung bei 98°, entstehen aus 2,1- und 1,2-Amidonaphtol und geben mit Hydroxylamin β,α- und α,β-Nitrosonaphtol. **β-Naphtochinondichlorimid**, Schmp. 105°.

4) Naphtochinonimide und -anile: Hierher gehören die Indophenol- und Indoanilinfarbstoffe der Naphtalinreihe (vgl. S. 164), wie das **α-Naphtolblau** oder **Indophenol** $C_{10}H_6[1]O[4]N.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches aus Naphtol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder Nitrosodimethylanilin entsteht. Das einfache α-Naphtochinonimid ist nicht bekannt, ein Derivat desselben ist das **2-Amido-1,4-naphtochinonimid**, *Diimidonaphtol* $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NH$ (A. **154**, 303), das durch Oxydation von 1-Oxy-2,4-diamidonaphtalin entsteht. Durch Kochen mit Wasser geht das Diimidonaphtol in **2-Oxy-1,4-naphtochinonimid**, Schmp. 195° (B. **23**, 2454), durch Behandlung mit Anilin in **2-Anilido-1,4-naphtochinonanil** $C_{10}H_5$-2-NHC_6H_5-1-O-4-NC_6H_5, Schmp. 187°, über (B. **13**, 123; **21**, 391, 676). **2-Oxy-1,4-naphtochinonanil**, Schmp. 240° u. Zers., wird aus β-Naphtochinon-4-sulfosäure, dem Oxydationsproducte von 1,2-Amidonaphtol-4-sulfosäure, durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten: Umlagerung eines β- in ein α-Naphtochinonderivat. Wie Anilin reagiren hierbei auch p-Diamine, so dass auf diesem Wege hydroxylirte Indanilinfarbstoffe (s. o.) gewonnen werden (B. **27**, 25, 3050). **α-Naphtochinonphenyldiimid** $C_{10}H_6(NH)(NC_6H_5)$, Schmp. 129°, entsteht durch Oxydation von p-Amidonaphtylphenylamin mit HgO (A. **286**, 186).

β-Naphtochinonimide, auch *Imidooxy-* oder *Imidoketonaphtaline* genannt, wie $C_{10}H_6$-1,2-O(NH) (S. 398, 400), entstehen aus 1,2-Amidonaphtolen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft.

11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte.

A. Alkohole: **Naphtobenzylalkohole**, *Naphtylcarbinole* $C_{10}H_7.CH_2OH$, α-, Schmp. 60°, Sdep. 301°, β-, Schmp. 80°, entstehen aus ihren Aminen mit salpetriger Säure (B. **21**, 257); die **Naphtobenzylchloride** $C_{10}H_7CH_2Cl$, α- Sdep. 178° (25 mm), β- Schmp. 47°, bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Methylnaphtaline (S. 391) in der Siedehitze (B. **24**, 3928). **Naphtobenzylamine**, *Menaphtylamine* $C_{10}H_7.CH_2NH_2$, α- Sdep. 292°, β- Schmp. 60°, sind durch Reduction der entsprechenden Naphtoësäurethiamide, sowie der Naphtonitrile dargestellt worden.

B. Aldehyde, Ketone: Durch Oxydation der Naphtomethylalkohole entstehen: **α-Naphtaldehyd** $C_{10}H_7CHO$, Sdep. 291° und **β-Naphtaldehyd**, Schmp. 59° (B. **20**, 1115; **22**, 2148). **α-Naphtylmetylketon**, *Acetonaphton* $C_{10}H_7COCH_3$, Schmp. 34°, Sdep. 295°, entsteht aus Naphtalin mit Acetylchlorid und Al_2Cl_6; das Naphtylmethylketonchlorid liefert durch HCl-Abspaltung α-Naphtylacetylen $C_{10}H_7.C⋮CH$; durch Oxydation mit MnO_4K liefert das Keton α-Naphtylglyoxylsäure $C_{10}H_7.CO.COOH$, Schmp. 113°, das auch aus dem mittelst α-Naphtoylchlorid gewonnenen Naphtoylcyanid durch Verseifen entsteht, und durch Reduction in α-Naphtylessigsäure $C_{10}H_7.CH_2COOH$, Schmp. 131°, übergeführt wird. **1-Naphtol-3-methylketon** $C_{10}H_6$-1-(OH)-3-($COCH_3$), Schmp. 174°, entsteht durch Condensation von β-Benzallaevulinsäure (vgl. S. 388 und B. **24**, 3201). **1,2-Naphtolmethylketon** s. B. **28**, 1946.

C. Naphtalinmonocarbonsäuren: α-**Naphtoësäure** $C_{10}H_7$-α-COOH, Schmp. 160°, entsteht 1) aus α-Naphtonitril (S. 406) durch Verseifen (B. **20**, 242; **21**, R. 834); 2) aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Natriumformiat; 3) aus Bromnaphtalin, Chlorkohlensäureester und Na; 4) aus Naphtalin, Harnstoffchlorid und Al_2Cl_6 (B. **23**, 1190). β-**Naphtoësäure**, Schmp. 182°, entsteht aus β-Naphtonitril (B. **24**, R. 725), sowie durch Oxydation von β-Alkylnaphtalinen (B. **17**, 1527; **21**, R. 355). Beide Säuren spalten beim Erhitzen mit Baryt CO_2 ab und bilden Naphtalin.

β-**Phenyl**- und β-**Naphtyl-α-naphtoësäure** sind die *Chrysen*- und die *Picensäure* (s. Chrysen S. 413 und Picen S. 413).

Substituirte Naphtoësäuren: Beim Nitriren von α-Naphtoësäure entstehen 1,5- und 1,8-**Nitronaphtoësäure**, Schmp. 239° und 275°, welche beim Kochen mit Salpetersäure 1,5-(α-) bez. 1,8-(β-) Dinitronaphtalin (S. 392) liefern. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert die 1,5-Säure die beständige 1,5-**Amidonaphtoësäure** $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, Schmp. 212° (B. **19**, 1982); die aus der 1,8-Säure entstehende 1,8- oder peri-**Amidonaphtoësäure** geht dagegen, ähnlich den 1,8-Amidosulfosäuren (S. 396), leicht in ein Anhydrid über, das sog. **Naphtostyril** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]\,CO \\ \quad\;\, | \\ [8]\,NH\end{cases}$, Schmp. 179° (B. **19**, 1131). Ueber **Nitro-β-naphtoësäuren** s. B. **24**, R. 637.

Oxynaphtoësäuren, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH und COOH-Gruppen in Orthostellung enthalten, werden ähnlich den Orthophenolcarbonsäuren (S. 214) durch Erhitzen der Natriumnaphtolate mit CO_2 unter Druck gewonnen: 1,2-(α-) **Naphtolcarbonsäure** $C_{10}H_6$-1-(OH)-2-(COOH), Schmp. 186°, entsteht so aus α-Naphtol; aus β-Naphtolnatrium mit CO_2 entsteht bei 120—145°; 2,1-(β-)**Naphtolcarbonsäure**, Schmp. 156° u. Zers., bei 200—250° dagegen 2,3-**Naphtolcarbonsäure**, Schmp. 216°. Die 2,1-(β-)-Naphtolcarbonsäure ist durch leichte Beweglichkeit ihrer Carboxylgruppe ausgezeichnet; beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser liefert sie β-Naphtol, mit salpetriger Säure: α-Nitroso-β-naphtol (Darstellungsmethode S. 403), mit Diazobenzolsalzen: Benzolazo-β-naphtol u. s. f. Die 2,3-Säure dagegen ist sehr beständig und gleicht der Salicylsäure; mit Anilin erhitzt liefert sie 3-**Anilido-2-naphtoësäure** $C_{10}H_6(NHC_6H_5)COOH$, die sich durch Chlorzink zu *Phenonaphtacridon* $C_{10}H_6{<}^{NH}_{CO}{>}C_6H_4$ condensiren lässt (B. **25**, 2740; **26**, 2589; **27**, 2621).

Alle drei o-Naphtolcarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Naphtoxanthone* $C_{10}H_6{<}^{O}_{CO}{>}C_{10}H_6$ (B. **25**, 1642).

1,8- oder peri-**Naphtolcarbonsäure** entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung von 1,8-Amidonaphtoësäure und bildet gleich dieser leicht ein *Anhydrid*: das γ-Lacton $C_{10}H_6\begin{cases}[1]\,O \\ \quad\;\, | \\ [8]\,CO\end{cases}$, Schmp. 169°.

D. Naphtalindi- und polycarbonsäuren: Von den sechs bekannten Naphtalindicarbonsäuren ist bemerkenswerth, die 1,8- oder peri-Säure, die sog. **Naphtalsäure** $C_{10}H_6[1,8](COOH)_2$, dargestellt aus Acenaphten (s. u.) durch Oxydation, sowie aus ihrem Halbnitril, das aus der Diazoverbindung von peri-Amidonaphtoësäure gewonnen

wird, durch Verseifung. Das folgende Schema stellt die genetischen Beziehungen einer Reihe von *Perinaphtalinderivaten* zusammen:

NO₂ NO₂ ← NO₂ COOH → NH₂ COOH → OH COOH ; COOH COOH ← CH_2—CH_2

peri-Dinitronaphtalin ← peri-Nitronaphtoësre → peri-Amidonaphtoësre → peri-Naphtolcarbonsäure (peri-Amidonaphtoësre → Naphtalsäure) ; Naphtalsäure ← Acenaphten.

Wie die andern ähnlichen Periverbindungen zerfällt die Naphtalsäure schon beim Erhitzen auf 180⁰ ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, Schmp. 266⁰, das, dem Phtalsäureanhydrid ähnlich (S. 361), sich mit Phenol zu Phenolnaphtaleïn $C_{10}H_6<^{C(C_6H_4OH)_2}_{CO}>O$ condensirt (B. **28**, R. 621). Ueber Naphtal-imid, -anil und -phenylhydrazil vgl. B. **28**, 360. **1,2-Naphtalindicarbonsäure**, aus ihrem Nitril (s. u.) durch Verseifen gewonnen, schmilzt bei 175⁰ unter Uebergang in ihr Anhydrid, Schmp. 105⁰ (B. **25**, 2475).

Naphtalintetracarbonsäure $C_{10}H_4$-1,4,5,8-$(COOH)_4$, mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins, entsteht aus *Pyrensäure* (S. 416) durch Oxydation (B. **20**, 365).

Naphtonitrile, Cyannaphtaline: Naphtonitrile werden durch Destillation der Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz gewonnen (B. **21**, R. 834):

α-Naphtonitril, *α-Cyannaphtalin* $C_{10}H_7.CN$, Schmp. 37⁰, Sdep. 298⁰, ist auch aus Formnaphtalid $CHO.NHC_{10}H_7$, ferner aus α-Naphtalindiazochlorid mit Cyankupfer-Cyankalium erhalten worden. **β-Cyannaphtalin**, Schmp. 66⁰, Sdep. 304⁰. **1,2-Dicyannaphtalin** $C_{10}H_6$-1,2-$(CN)_2$, Schmp. 190⁰, entsteht durch Destillation von 1,2-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ferrocyankalium (B. **25**, 2475). Ueber weitere isomere Dicyannaphtaline s. A. **152**, 298; J. 1869, 483 u. a. O.

12) Dinaphtyl- und Dinapthylmethan-derivate: Verschiedene isomere **Dinaphtyle** sind aus Naphtalin durch Leiten des Dampfes durch glühende Röhren, durch Erhitzen mit Al_2Cl_6 oder aus Bromnaphtalin mit Na, Erhitzen von Mercuridinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ (B. **28**, R. 184) u. a. m. dargestellt worden. Die den Benzidinen oder Diamidodiphenylen entsprechenden **Diamidodinaphtyle** oder **Naphtidine** entstehen durch Umlagerung der Hydrazonaphtaline oder direct aus den Naphtylaminen durch Einwirkung von 80 pct. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Eisenoxyd und dergl. (B. **25**, R. 949); ebenso entstehen aus den Naphtolen mit Eisenchlorid **Dinaphtole**.

Derivate des Dinaphtylmethans sind die durch Condensation der Naphtole mit Aldehyden gewonnenen Substanzen, wie **α-Dinaphtolmethan** $CH_2(C_{10}H_6\text{-}\alpha\text{-}OH)_2$, **Aethyliden-α-dinaphtol** $CH_3CH(C_{10}H_6OH)_2$; die aus β-Naphtol mit Aldehyden sich bildenden Producte spalten leicht Wasser ab, indem sie in sog. *Xanthene* (s. d.) übergehen, enthalten daher wahrscheinlich die Alkylidengruppen in o-Stellung zu den Hydroxylen: **β-Dinaphtolmethan**, Schmp. 194⁰, liefert mit $POCl_3$: Dinaphtoxanthen $C_{10}H_6<^{O}_{CH_2}>C_{10}H_6$,

Benzaldehyd nnd β-Naphtol liefern, neben einem Acetal (vgl. I, 198) sogleich ms.-Phenylnaphtoxanthen $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$ (B. **25**, 3477; **26**, 83).

13. **Acenaphten:** Ein eigenthümliches Derivat des Naphtalins ist das peri-**Aethylennaphtylen** oder **Acenaphten:** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]CH_2 \\ \mid \\ [8]CH_2\end{cases}$, Schmp. 95°, Sdep. 277°, welches pyrogen aus α-Aethylnaphtalin, oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf *α-Bromaethylnaphtalin* $C_{10}H_7.CH_2.CH_2Br$ entsteht. Es findet sich auch im Steinkohlentheer. Die 1,8-Stellung der Aethylengruppe wird bewiesen durch die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure (S. 405) mittelst Natriumbichromat und Schwefelsäure; als Nebenproduct bei dieser Oxydation entsteht **Acenaphtenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2$, Schmp. 261°, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in **Acenaphtenon** $\overline{C_{10}H_6CH_2.CO}$, Schmp. 121°, mit HJ und Phosphor in **Bisacenaphtyliden** $(\overline{C_{10}H_6.CO.C}:)_2$, Schmp. 294°, umgewandelt, durch Alkali zu Naphtaldehydsäure aufgespalten wird (B. **26**, R. 710):

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=C \\ CO\;\;CO\end{matrix}>C_{10}H_6 \xleftarrow{H} \quad C_{10}H_6<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C_{10}H_6<\begin{matrix}CHO \\ COOH\end{matrix} \text{ od. } C_{10}H_6<\begin{matrix}CH(OH) \\ CO\end{matrix}>O$$

Bisacenaphtyliden — Acenaphtenchinon — Naphtaldehydsäure.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2 \\ CO\end{matrix} \xleftarrow{H} C_{10}H_6<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}$$

Acenaphtenon

Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von 2H: **Acenaphtylen** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH \\ \vdots \\ CH\end{matrix}$, gelbe Tafeln (S. 415) (B. **26**, 2354), Schmp. 92°, Sdep. 270° u. Zers., das durch Chromsäure ebenfalls zu Naphtalsäure oxydirt wird.

14. Hydronaphtalinverbindungen.

Wie an das Benzol die hydroaromatischen Verbindungen, schliessen sich an das Naphtalin die Hydronaphtaline. Das Naphtalin und seine Derivate addiren glatter wie die Benzolabkömmlinge Wasserstoff und Halogen. Die nur in einem Kern hydrirter Naphtalinderivate sind deshalb bemerkenswerth, weil sie an einer Substanz die Unterschiede zwischen *aromatischem* und *hydroaromatischem* oder *alicyclischem* Kern erkennen lassen. Indem der nicht hydrirte Kern des betreffenden Naphtalinderivats aromatische Eigenschaften behält, der hydrirte, *alicyclische* dagegen diejenigen eines Fettradikals annimmt, gewinnt das ganze System den Charakter eines homologen Benzolderivats (Bamberger, A. **257**, 1).

A. **Dihydronaphtalinderivate:** Durch Reduction von Naphtalin in aethylalkoholischer, siedender Lösung mit Natrium entsteht **Dihydronaphtalin** $C_{10}H_{10}$, Schmp. 15°, Sdep. 212°, welches die beiden hinzutretenden H-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es durch Oxydation in o-Phenylendiessigsäure übergeführt wird. Es ist als der Kohlenwasserstoff des α-Naphtochinons aufzufassen, falls man dieses für ein Diketon ansieht. Das Dihydronaphtalin verhält sich den Olefinen, z. B. dem Aethylen, darin ähnlich, dass es leicht zwei einwerthige Atome oder Radicale addirt: mit Brom bildet es

ein Dibromid, mit ClOH ein Glycolchlorhydrin (s. S. 409); das aus letzterem leicht zu gewinnende Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 409) vermag sich umzulagern in **1,2-Dihydro-β-naphtol** $C_{10}H_{10}O$, Sdep. 162—168° (28mm), das durch Oxydation: o-Hydrozimmtcarbonsäure (S. 389), durch H_2O-Abspaltung leicht: Naphtalin bildet (A. **288**, 74):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH\diagdown\\CH_2-CH\diagup\end{matrix}O \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH{=}CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}$$

Naphtalin — Dihydro-naphtalin — Tetrahydro-naphtylenoxyd — Dihydro-β-naphtol — **Naphtalin.**

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$, aus Naphtalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, ist ein gelbliches Oel, das schon bei 40—50° und HCl-Abspaltung in α-Chlornaphtalin übergeht.

Dihydronaphtoësäuren: Durch Reduction mit Natriumamalgam nehmen α- une β-Naphtoësäure zunächst 2H-Atome in den mit Carboxyl verbundenen Ring auf und bilden in der Kälte: *labile*, in der Wärme: *stabile* **Dihydronaphtoësäuren** $C_{10}H_9.CO_2H$:

α-, stabil Schmp. 125°, β-, stabil Schmp. 161°.
α-, labil „ 91°, β-, labil „ 104°.

Durch Kochen mit Natronlauge werden die labilen Modificationen in die stabilen umgewandelt. Die stabile α-Säure giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hydrozimmtcarbonsäure, die labile nur Oxalsäure und Phtalsäure; das Dibromid der labilen β-Säure geht im Gegensatz zur stabilen Modification leicht in ein gebromtes Lacton über; aus diesen Thatsachen folgen für die stabile α- und die labile β-Säure folgende Formeln (A. **266**, 169):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\C(COOH){=}CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\COOH\quad COOH\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH_2-CH.COOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH-CHBr\\CH_2-CH.CO-O\end{matrix}$$

stabile Dihydro-α-naphtoësäure — labile Dihydro-β-naphtoësäure.

Die Dihydro-β-säuren geben durch Oxydation mit Ferridcyankali wieder β-Naphtoësäure.

B. **Tetrahydronaphtalinderivate: Tetrahydronaphtalin** $C_{10}H_{12}$, Sdep. 206°, entsteht durch Reduction von Naphtalin mit Natrium in amylalkoholischer Lösung, ferner aus ar-Tetrahydronaphtylamin durch Eliminiren der NH_2 Gruppe: die H Atome stehen daher nur in einem Kern (s. u.). **Naphtalintetrachlorid** $C_{10}H_8Cl_4$, Schmp. 182°, durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Naphtalin erhalten, bildet beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalin (S. 391). Ueber Oxydation des Naphtalintetrachlorids s. B. **28**, R. 392. Ueber Chloradditionsproducte gechlorter und sulfurirter Naphtaline s. B. **24**, R. 713.

Besonders interessant sind die Hydrirungsproducte der Naphtylamine und Naphtole, welche in siedender amylalkoholischer Lösung mit Na behandelt je 4 H Atome in einen Kern aufnehmen. Ist dieser Kern der Träger der NH_2 oder OH Gruppe, so verliert das betreffende Derivat den Charakter eines Naphtylamins oder Naphtols und nimmt denjenigen eines in der Seitenkette amidirten oder hydroxylirten homologen Benzols an; wird jedoch der nicht substituirte Kern hydrirt, so erhalten die Substanzen den Charakter homologer Aniline oder Phenole. E. Bamberger, der diese Verhältnisse zuerst beobachtete und klar legte, bezeichnet die letzteren Tetrahydroderivate als *aromatische* (ar.-), die ersteren als *aliphatisch-cyclische* oder *alicyclische* (ac.-):

ac.-Tetraydro-α-naphtylamin | ar.-Tetrahydro-β-naphtol | ar., ac.-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin.

α-Naphtylamin und α-Naphtol bilden bei der Reduction ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und -naphtol, die β-Verbindungen bilden nebeneinander das ar- und das ac-Tetrahydroderivat, und zwar letzteres vorwiegend. 1,5-Naphtylendiamin liefert ac-,ar-Tetrahydronaphtylendiamin, das durch Eliminirung der aromatischen NH_2 Gruppe ac-Tetrahydro-α-naphtylamin bildet:

ar.-Tetrahydronaphtylamine $NH_2.C_6H_3:(C_4H_8)$, α- Sdep. 275⁰, β- Sdep. 276⁰, schwache Basen, bilden Diazo- und Azoverbindungen; sie reduciren leicht die Salze von Edelmetallen; durch Oxydation von MnO_4K geben sie Oxalsäure und Adipinsäure (S. 389). Die α-Verbindung liefert durch Oxydation mit Chromsäure **ar-Tetrahydro-α-naphtochinon** $C_6H_2O_2:(C_4H_8)$, Schmp. 55⁰, das durchaus dem Benzochinon gleicht, z. B. giebt es wie jenes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon (vgl. S. 403). **ac-Tetrahydronaphtylamine** $C_6H_4:(C_4H_7.NH_2)$, α- Sdep. 246⁰, β- Sdep. 249⁰, starke Basen, die CO_2 aus der Luft aufnehmen; sie bilden keine Diazoverbindungen; Oxydation mit MnO_4K öffnet nur den hydrirten Ring unter Bildung von o-Zimmtcarbonsäure. **ac-, ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin** $NH_2.C_6H_3:(C_4H_7.NH_2)$, Schmp. 77⁰, Sdep. 264⁰, vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines aromatischen und eines alicyclischen Amins; es enthält ein *asymmetrisches* C-Atom und ist in eine rechts- und eine linksdrehende Modification gespalten worden.

ar-Tetrahydro-α-naphtol $OH.C_6H_3:(C_4H_8)$, Schmp. 69⁰, Sdep. 265⁰, entsteht auch aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. **ac-Tetrahydro-β-naphtol** $C_6H_4:(C_4H_7OH)$, Oel, Sdep. 264⁰, zeigt den Charakter eines Fettalkohols und gleicht den ähnlich zusammengesetzten Campheralkoholen, dem Menthol und Borneol (S. 311, 321).

Eine Reihe von Tetrahydronaphtalinderivaten sind vom Dihydronaphtalin (S. 407) ausgehend erhalten worden: Phenol addirt sich an Dihydronaphtol zu **Tetrahydronaphtylphenol** $C_6H_4:(C_4H_7.C_6H_4OH)$, Schmp. 130⁰ (B. 24, 179), Brom zu **Dihydronaphtalindibromid** $C_6H_4:(C_4H_6Br_2)$. Letzteres giebt beim Kochen mit Kalicarbonat **Tetrahydronaphtylenglycol** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH_2-CHOH\end{matrix}$, Schmp. 135⁰, das durch Oxydation zu o-Phenylendiessigsäure gespalten wird. Es ist ein Analogon des Aethylenglycols; das Chlorhydrin (S. 408) $C_{10}H_{10}Cl.(OH)$, Schmp. 117⁰, giebt mit Kali **Tetrahydronaphtylenoxyd** $C_{10}H_{10}O$, Schmp. 43⁰, Sdep. 258⁰, welches alle chemischen Eigenschaften des Aethylenoxyds (I, 294) zeigt. Durch Einwirkung von Basen sind aus dem Chlorhydrin eine Reihe von „*Alkinen*" (I, 302) dargestellt worden, von denen das **Trimethyl-oxytetrahydronaphtylenammmoniumhydroxyd** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH_2-CHN(CH_3)_3OH\end{matrix}$ wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholin (I. 303) erwähnt werden möge. Durch Einwirkung schwacher Alkalien wird das Chlorhydrin in das mit Tetrahydronaphtylenoxyd isomere **β-Ketotetrahydronaphtalin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}$, Schmp. 18⁰, Sdep. 138⁰ (16 mm) übergeführt, welches auch durch De-

stillation von o-Phenylenpropionessigsäure (S. 390) erhalten wird (B. **28**, R. 745); es verhält sich gegen Natriumbisulfit, Phenylhydrazin, Hydroxylamin wie ein Fettketon (B. **27**, 1547). Diketotetrahydronaphtalinderivate sind die Chloradditionsproducte der Naphtochinone, die durch HCl Abspaltung leicht substituirte Naphtochinone bilden (S. 401, 402).

Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO-CH\\CO-CH\end{matrix}{>}O$, Schmp. 136°, entsteht aus α-Naphtochinon mit Chlorkalklösung (s. S. 401 u. A. **286**, 71).

Die Tetrahydronaphtoësäuren sind wiederum in aromatische und alicyclische zu trennen. **ar-Tetrahydro-α-naphtoësäure** $COOH.C_6H_3{:}(C_4H_8)$, Amid Schmp. 182°, entsteht aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von ar-Tetrahydro-α-naphtalindiazochlorid mit Cyankalium-Cyankupfer.

ac-Tetrahydronaphtoësäuren, α- Schmp. 85°, β- Schmp. 96°, entstehen durch Reduction der Naphtoë- und Dihydronaphtoë-säuren mit Natriumamalgam. Sie sind gegen Permanganat beständiger als die Dihydrosäuren, wodurch sie sich diesen gegenüber als gesättigte Säuren erweisen. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels werden sie zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt (A. **266**, 202).

ac-Tetrahydronaphtalindicarbonsäure $C_6H_4[C_4H_6(CO_2H)_2]$ schmilzt bei 199° unter Bildung ihres bei 184° schmelzenden Anhydrids. Letzteres entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure, deren Ester synthetisch aus o-Xylylenbromid mit der Natriumverbindung des Dimalonsäureesters (I, 511) gewonnen wird (S. 387) (B. **17**, 448).

C. **Hexa-, Octo-, Deka- und Dodekahydronaphtalin** $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$, Sdep. 200°, 185—190°, 173—180° und 153—158°, sind durch höheres Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten worden (B. **16**, 796, 3032; A. **187**, 164).

3. Phenanthrengruppe.

Das Phenanthren findet sich im Steinkohlentheer neben dem Anthracen (S. 416), ferner neben Fluoranthren und Pyren (S. 416) im *Stubb*, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria. Es entsteht synthetisch 1) neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet, so aus Toluol, aus Stilben, aus Diphenyl mit Aethylen, und besonders aus Dibenzyl sowie aus o-Ditolyl:

```
C6H5.CH2              C5H4— CH            C6H4—CH3
   |      ——————>     |      ||   <——————  |
C6H5.CH2              C6H6— CH            C6H4—CH3
Dibenzyl             Phenanthren          o-Ditolyl.
```

2) aus Natrium und o-Brombenzylbromid neben Anthracen (S. 417):

```
C6H4—CH            Br[1]C6H4[2]CH2Br     Br[1]C6H4[2]CH2Br           ,C6H4\
 |    ||  <——————                                          ——————> CH———————CH
C6H4—CH            Br[1]C6H4[2]CH2Br     BrCH2[2]C6H4[1]Br           \C6H4/
Phenanthren                                                        Anthracen.
```

3) Durch Erhitzen von Cumaron mit Benzol (B. **23**, 85):

```
C6H4—CH                     C6H4—CH
 |    ||  + C6H6  ——————>    |    ||
O————CH                     C6H4—CH
Cumaron                    Phenanthren.
```

Aehnlich entsteht aus Cumaron und Naphtalin Chrysen (S. 413), aus Furfuran und Anilin Amidonaphtalin (S. 388).

Diesen Bildungsweisen gemäss muss das Phenanthren als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der 2 Benzolringe durch die Gruppe CH=CH verbunden sind, welche daher mit 4 C-Atomen der 2 Benzolringe einen dritten normalen Benzolring bildet:

CH<CH=CH>C——C<CH=CH>CH.
  CH—CH   CH—CH
     CH=CH

Zu denselben Schlüssen führt die Oxydation des Phenanthrens, bei welcher zunächst Phenanthrenchinon, weiterhin Diphensäure oder Diphenyl-o-dicarbonsäure (S. 337) gebildet wird:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4-CH & & C_6H_4-CO & & C_6H_4-COOH \\ \;\;| \quad\;\; \| & \longrightarrow & \;\;| \quad\;\; | & \longrightarrow & \;\;| \\ C_6H_4-CH & & C_6H_4-CO & & C_6H_4-COOH \end{array}$$

Phenanthren — Phenanthrenchinon — Diphensäure.

Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Schmp. 99°, Sdep. 340°, farblose Krystalle, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Wasser; die Lösungen fluoresciren bläulich.

Pikrat $C_{14}H_{10}.C_6H_3O(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, Schmp. 144°. Ueber Gewinnung des Phenanthrens aus dem Rohanthracen s. A. **196**, 34; B. **19**, 761.

Durch Erhitzen des Phenanthrens mit HJ-Säure und Phosphor entstehen: **Phenanthrentetrahydrür** $C_{14}H_{14}$, Sdep. 310°, und **Phenanthrenperhydrür** $C_{14}H_{24}$, Sdep. 270—275° (B. **22**, 779).

Durch Einwirkung von Chlor auf Phenanthren entstehen Substitutionsproducte; das **Octochlorphenanthren** $C_{14}H_2Cl_8$, Schmp. 270—280°, wird durch weiteres Chloriren in C_6Cl_6 und CCl_4 gespalten. Brom in CS_2-Lösung addirt sich zu Phenanthrendibromid $C_{14}H_{10}Br_2$, das unter HBr-Abspaltung in **Bromphenanthren** $C_{14}H_9Br$, Schmp. 63°, übergeht, welches durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt wird.

Durch Nitriren von Phenanthren entstehen drei **Nitrophenanthrene**, die durch Reduction **Amidophenanthrene** geben. Durch Sulfuriren wurden zwei **Phenanthrensulfosäuren** erhalten, welche sich in die entsprechenden Cyanide und Carbonsäuren überführen lassen: **α-Phenanthrencarbonsäure** $CO_2H.C_6H_3.CH:CH.C_6H_4$, Schmp. 266°, giebt durch Oxydation Phenanthrenchinoncarbonsäure, während die β-Säure $C_6H_4.CH:C(CO_2H).C_6H_4$, Schmp. 251°, Phenanthrenchinon liefert.

Phenanthrenchinon $(C_6H_4)_2(CO)_2$, Schmp. 198°, orangegelbe unzersetzt destillirende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Phenanthren in Eisessiglösung, oder Erwärmen mit Chromsäuremischung (A. **196**, 38). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser; die dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung von Phenanthren in Eisessig thiotolenhaltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. Thiophen).

In seinem Verhalten erinnert das Phenanthrenchinon sehr an das β-Naphtochinon (S. 402). Es ist geruchlos, mit H_2O-Dämpfen nicht flüchtig, verbindet sich mit ein und zwei Mol. Hydroxylamin und wird durch schweflige Säure reducirt.

Phenanthrenchinonmonoxim $C_{14}H_8O(NOH)$, goldgelbe Nadeln, Schmp. 158°, erleidet beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 130° Umlagerung unter Bildung von Diphenimid (S. 337) (B. **21**, 2356):

$$\begin{matrix} C_6H_4-CNOH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad\quad \\ C_6H_4-CO \end{matrix}\!\!>NH.$$

Das **Dioxim** bildet ein Anhydrid $C_{10}H_8{<}{\substack{N\\N}}{>}O$, Schmp. 181°, ein Furazaderivat.

Als o-Diketon verbindet sich das Phenanthrenchinon mit o-Diaminen zu Phenazinderivaten. Ueber Condensationen mit Acetessigester und Aceton s. B. **24**, R. 630, 631. Durch Chromsäuremischung oder Kochen mit alkoholischem Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt (s. o.), beim Glühen mit Natronkalk entstehen *Diphenylenketon* (S. 415), *Fluoren* (S. 414) und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge wird *Diphenylenglycolsäure* (S. 415), *Fluorenalkohol* (S. 415) und *Diphenylenketon*, beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren gebildet.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu **Phenanthrenhydrochinon**, *Dioxyphenanthren* $\begin{matrix} C_6H_4-C(OH) \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4-C(OH) \end{matrix}$ reducirt, welches man auch durch Reduction von *Diphensäurechlorid* (S. 337) erhält; durch Erwärmen mit HJ-Säure bildet das Phenanthrenchinon **Phenanthron** $\begin{matrix} C_6H_4-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix}$, mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung: **Monacetyldioxyphenanthren** $(C_6H_4)_2{<}\begin{matrix} COOC_2H_3 \\ \| \\ COH \end{matrix}$, das beim Erhitzen zu *Tetraphenylenfurfuran* $\begin{matrix} C_6H_4-CH\text{———}CH-C_6H_4 \\ | \quad\quad \| \quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ C_6H_4-CH-O-CH-C_6H_4 \end{matrix}$ condensirt wird (B. **26**, R. 585). Setzt man ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aldehyden dem Sonnenlicht aus, so treten die Substanzen in Verbindung unter Bildung von Monacidylphenanthrenhydrochinonen (A. **249**, 137), der Aldehyd wird also oxydirt, das Phenanthrenchinon reducirt.

Ein homologes Phenanthren ist das **Reten** oder **Methylisopropylphenanthren** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2{<}_{CH:CH}{>}C_6H_4$, Schmp. 98°, Sdep. 394°, das sich im Theer zahlreicher Nadelhölzer, sowie in einigen Erdharzen findet, aus deren höchstsiedenden Fractionen es abgeschieden wird. Pikrat, Schmp. 123°. Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet es **Retenchinon** oder *Methylisopropylphenanthrenchinon* $C_{12}H_{16}O_2$, Schmp. 197°, das sich dem Phenanthren durchaus analog verhält. Durch Einwirkung von Natronlauge bildet es **Retendiphensäure** $C_{16}H_{16}{<}{\substack{COOH\\COOH}}$ und **Retenglycolsäure** $C_{16}H_{16}$·C(OH).COOH. Durch Oxydation mit MnO_4K entsteht **Retenketon** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2{<}_{CO}{>}C_6H_4$ (S. 415) und *Diphenylenketondicarbonsäure* (S. 416) (B. **18**, 1027, 1754; R. 558).

Durch Erhitzen von Reten mit HJ-Säure und Phosphor auf 250° entsteht **Retendodekahydrür**, *Dehydrofichtelit* $C_{18}H_{30}$, Oel, Sdep. 336°, das sich auch bildet durch Einwirkung von Jod auf den **Fichtelit** $C_{18}H_{32}$, Schmp. 46°, der sich neben Reten im Torf fossiler Fichten findet (B. **22**, 498, 635, 780, 3369).

Aehnliche Structur wie das Phenanthren besitzen **Chrysen** und **Picen**, welche man ebenso vom Phenylnaphtalin und Dinaphtyl ableiten kann, wie das Phenanthren vom Diphenyl:

$C_6H_4—CH$ $\vert \quad \Vert$ $C_6H_4—CH$	$C_6H_4—CH$ $\vert \quad \Vert$ $C_{10}H_6—CH$	$C_{10}H_6—CH$ $\vert \quad \Vert$ $C_{10}H_6—CH$
Penanthren	Chrysen	Picen.

Die Constitution dieser Substanzen wird hauptsächlich erschlossen durch ihre Oxydationsproducte. Mit Chromsäure oxydirt liefern sie zunächst, dem Phenanthrenchinon entsprechend, Chrysenchinon und Picenchinon, die sich weiter in Chrysen- und Picenketon, Chrysen- und Picensäure, β-Phenylnaphtalin und β-Dinaphtyl überführen lassen:

$C_6H_4—CO$ $\vert \quad \vert$ $C_{10}H_6—CO$	$C_6H_4 \diagdown$ $\vert \quad CO$ $C_{10}H_6 \diagup$	C_6H_7 $\vert$ $C_{10}H_6.COOH$	C_6H_5 $\vert$ $C_{10}H_7$
Chrysenchinon	Chrysenketon	Chrysensäure	β-Phenylnaphtalin
$C_{10}H_6—CO$ $\vert \quad \vert$ $C_{10}H_6—CO$	$C_{10}H_6 \diagdown$ $\vert \quad CO$ $C_{10}H_6 \diagup$	$C_{10}H_7$ $\vert$ $C_{10}H_6.CO_2H$	$C_{10}H_7$ $\vert$ $C_{10}H_7$
Picenchinon	Picenketon	Picensäure	β-Dinaphtyl.

Chrysen $C_{18}H_{12}$, Schmp. 250°, Sdep. 448°, bildet in reinem Zustande silberweisse, violett fluorescirende Blättchen, in unreinem Zustande ist es gelb gefärbt, daher sein Name, von χρύσεος goldgelb. Es findet sich in den sehr hoch siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Synthetisch wird es aus Phenylnaphtylaethan $C_6H_5.CH_2—CH_2.C_{10}H_7$, ähnlich wie Phenanthren aus Dibenzyl (S. 410), ferner aus Cumaron und Naphtalin (S. 410) gewonnen. Es bildet sich auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Inden (S. 381): $2C_9H_8 = C_{18}H_{12} + 4H$ (B. **26**, 1544). Substituirte Chrysene s. B. **24**, 949. Durch Erhitzen von Chrysen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen die Hydrüre $C_{18}H_{28}$, Sdep. 360°, und $C_{18}H_{30}$, Schmp. 115°, Sdep. 353° (B. **22**, 135).

Durch Erwärmen von Chrysen in Eisessig mit Chromsäure entsteht **Chrysenchinon** $C_{18}H_{10}O_2$, rothe Nadeln, Schmp. 235°. Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysenchinon in Chrysenketon $C_{17}H_{10}O$ über, das sich zu Chrysenfluoren $C_6H_4—CH_2—C_{10}H_6$ (S. 414) reduciren lässt. Durch Erhitzen mit Natronkalk bildet das Chrysenchinon Chrysensäure oder β-Phenylnaphtylcarbonsäure (S. 405), die durch CO_2-Abspaltung β-Phenylnaphtalin liefert (B. **26**, 1745).

Picen $C_{22}H_{14}$, Schmp. 364°, ist der höchstschmelzende Kohlenwasserstoff und wird durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen erhalten. Synthetisch ist es aus Naphtalin und Aethylenbromid mit Al_2Cl_6 dargestellt worden (B. **24**, R. 963). Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in rohem Cymol. Durch HJ-Säure und Phosphor bei 250° wird es zu **Picenperhydrür** $C_{22}H_{36}$, Schmp. 175°, reducirt. Durch Chromsäure wird das Picen zu **Picenchinon** oxydirt, das sich analog dem Chrysen einerseits in Picenketon, Picenfluorenalkohol und Picenfluoren $(C_{10}H_6)_2CH_2$, andrerseits in Picensäure oder Dinaphtylcarbonsäure und in β-Dinaphtyl überführen lässt (B. **26**, 1751).

4. Fluorengruppe.

Wie das Phenanthren, Chrysen und Picen als sym. o-Aethylenderivate des Diphenyls, Phenylnaphtyls und Dinaphtyls, so können

das *Fluoren*, *Chrysenfluoren* und *Picenfluoren* als o-Methylenderivate dieser Kohlenwasserstoffe betrachtet und demgemäss auch als *Diphenylenmethan*, *Phenylennaphtylen-* und *Dinaphtylenmethan* bezeichnet werden. Sie können anderseits, gleich dem Inden, als condensirte Pentenderivate (S. 385) aufgefasst werden: *Dibenzopenten*, *Benzonaphto-* und *Dinaphtopenten*. Das Fluoren steht auch in nahen Beziehungen zum Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Diphenylenimid oder Carbazol (s. d.), den Dibenzoderivaten des Furfurans, Thiophens und Pyrrols:

$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH_2$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>S$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>NH$
Fluoren	Diphenylenoxyd	Diphenylensulfid	Diphenylenimid.

Allgemeine Bildungsweisen: 1) Beim Leiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren entsteht Fluoren oder Diphenylenmethan, ebenso aus β-Naptylphenylmethan: Chrysofluoren:

$$(C_6H_5)_2CH_2 \longrightarrow (C_6H_4)_2CH_2.$$

2) o-Diphenylcarbonsäure, Phenylnaphtylcarbonsäure oder Chrysensäure und Dinaphtylcarbonsäure oder Picensäure liefern beim Erhitzen für sich oder ihrer Salze Fluoren-, Chrysen- und Picenketon, die sich leicht zu Fluoren, Chrysofluoren und Picenfluoren reduciren lassen; umgekehrt liefern die Ketone beim Schmelzen mit Kali wieder die Säuren:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.COOH}{C_6H_5} \genfrac{}{}{0pt}{}{\longleftarrow}{\longrightarrow} \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO.$$

3) Phenanthren-, Chrysen- und Picenchinon (S. 411, 413) geben durch oxydirende Agentien ebenfalls die Ketone der entsprechenden Fluorene:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4-CO}{C_6H_4-CO} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO.$$

Fluoren, *Diphenylenmethan* $C_{13}H_{10}$, Schmp. 113°, Sdep. 295°, farblose, violett fluorescirende Nadeln, Pikrat, Schmp. 81°, findet sich im Steinkohlentheer (Fraction 300—305°). Es entsteht pyrogen aus Diphenylmethan (s. o.) und aus Diphenylenketon (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor bei 160°. Mit Chromsäure oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon.

Retenfluoren, *Methylisopropyldiphenylenmethan* $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2}{C_6H_4}>CH_2$ Schmp. 97°, entsteht ebenfalls aus seinem Keton durch Zinkstaubdestillation. **Chrysofluoren**, *Naphtylenphenylenmethan* $C_{10}H_6{-}CH_2{-}C_6H_4$, Schmp. 180°, aus β-Benzylnaphtalin oder aus Chrysoketon. Ein isomeres **Isochrysofluoren**, Schmp. 76°, entsteht aus α-Benzylnaphtalin (B. 27, 953). **Picenfluoren**, *Picylenmethan* $(C_{10}H_6)_2CH_2$, Schmp. 306°, aus seinem Keton mit HJ-Säure bei 160—175° (A. 284, 70).

Diphenylenphenylmethan, ms.-*Phenylfluoren* $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, Schmp. 146°, entsteht aus Triphenylmethanchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ oder Triphenylmethankalium (S. 347) beim Erhitzen, aus Fluorenalkohol, Benzol und Schwefelsäure (B. 22, R. 660), aus Hydrofluoransäure (S. 360) durch Destillation über Natronkalk.

Diphenylendiphenylaethan $(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, Schmp, 217° und **Diphenylendiphenylaethylen** $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, Schmp. 229°, entstehen durch

Abbau des **Diphenylendiphenylbernsteinsäure-anhydrids** $\begin{matrix}(C_6H_4)_2.C.CO \\ (C_6H_5)_2.C.CO\end{matrix}>O$, Schmp. 256°, einem der Reactionsproducte, die man bei der Einwirkung von kalter conc. SO_4H_2 auf Benzilsäure (S. 367) erhält. Das Diphenylendiphenylaethylen wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Fluoren erhalten (Ch. Z. 1895, 1033); es bildet farblose Krystalle, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind.

Bidiphenylenaethylen, *Bifluoren* $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$, Schmp. 188°, wird durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd, mit Brom, Chlor oder Schwefel erhalten. Es bildet schön rothe Nadeln, giebt ein farbloses Bromadditionsproduct, das in Xylollösung mit Natrium erhitzt den rothen Kohlenwasserstoff zurückbildet (B. **25**, 3140). Bezüglich der Färbung hochcondensirter Kohlenwasserstoffe ist folgende Zusammenstellung von Interesse:

$\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}$
Tetraphenylaethylen (S. 376), farblos	Diphenylendiphenylaethylen, farblos, in Lösung gelb	Bidiphenylenaethylen, rothe Nadeln

vgl. auch die gelbe Färbung des Acenaphtylens (S. 407).

Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2CHOH$, Schmp. 153°, entsteht aus dem Keton durch Natriumamalgam und aus dem Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen auf 120°. Durch conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 wird er intensiv blau gefärbt und bildet dann den **Fluorenäther** $[(C_6H_4)_2CH]_2O$, Schmp. 290°. Ebenso wie der Fluorenalkohol werden der **Reten-**, **Chrysen-** und **Picenfluorenalkohol**, Schmp. 134°, 167°, 230°, gewonnen.

Diphenylenketon, Fluorenon $(C_6H_4)_2CO$, Schmp. 84°, Sdep. 341° (B. **27**, R. 641), entsteht aus Diphensäure, Isodiphensäure und aus o-Diphenylcarbonsäure (S. 336, 337) durch Erhitzen mit Kalk, aus Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig, aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk (A. **196**, 45; **279**, 257), ferner aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 343) durch Kochen mit Wasser (B. **28**, 111). Mit MnO_4K oxydirt bildet es Phtalsäure, beim Schmelzen mit Kali o-Phenylbenzoësäure. Oxim $(C_6H_4)_2C:NOH$, Schmp. 193°.

Retenketon $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_2.CO.C_6H_4$, Schmp. 90°. **Chrysoketon** $C_6H_4.CO.C_{10}H_6$, Schmp. 130°. **Picenketon** $(C_{10}H_6)_2CO$, Schmp. 185°.

o-Oxydiphenylenketon, *Oxyfluorenon* $C_6H_3(OH).CO.C_6H_4$, Schmp. 115°, entsteht aus sym. o-Diamidobenzophenon (S. 344) durch Kochen der Diazosalze mit Wasser; es bildet gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze, welche schwachen Farbstoffcharakter zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in o-Phenylsalicylsäure $C_6H_5C_6H_3(OH)COOH$ gespalten, die durch conc. Schwefelsäure wieder zu dem Oxydiphenylenketon condensirt wird (B. **28**, 112). Das o-Oxydiphenylenketon entsteht auch aus dem **o-Amidodiphenylenketon**, Schmp. 138°, welches aus dem Diphenylenketoncarbonsäureamid (S. 416) mit Brom und Kalilauge nach der Hofmann'schen Aminreaction erhalten wird. Durch Schmelzen mit Kali wird das o-Amidodiphenylenketon in Phenanthridon (s. d.) umgelagert (B. **28**, R. 455):

$$C_6H_3(NH_2)\text{—}CO\text{—}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\text{—}NH\text{—}CO\text{—}C_6H_4$$

Carbonsäuren: **Diphenylenessigsäure**, *Fluorencarbonsäure* $(C_6H_4)_2CHCO_2H$, Schmp. 221°, wird durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus Diphenylenglycolsäure erhalten.

Diphenylenglycolsäure, ms-*Oxyfluorencarbonsre* $(C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, Schmp. 162°, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH)CO_2H.$$

Es findet eine ähnliche Umlagerung statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure (S. 373) oder von β-Naphtochinonen in Oxyindencarbonsäuren (S. 390). Durch conc. Schwefelsäure oder Erhitzen spaltet die Säure sich in CO_2, H_2O und Fluorenäther (s. o). Durch CrO_3 wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Analoge der Diphenylenglycolsäure sind aus Reten- und Chrysenchinon (S. 412, 413) gewonnen worden.

Diphenylenketoncarbonsäuren $C_6H_4.CO.C_6H_3.CO_2H$: α-Säure, Schmp. 191°, entsteht aus Fluoranthen (s. u.) durch Oxydation mit Chromsäure; sie bildet durch Reduction mit Natriumamalgam α-Fluorensäure $C_6H_4.CH_2.C_6H_3.CO_2H$, Schmp. 245°, die durch Destillation mit Kalk in Fluoren übergeht; durch Schmelzen mit Kali bildet die Ketonsäure Isodiphensäure (S. 337), beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon. Die β-Säure, gelbe, sublimirende Nadeln, bildet sich durch Erhitzen der Diphenylenketondicarbonsäure (s. u.); die γ- oder Orthosäure, Schmp. 233°, entsteht dnrch Erhitzen der Diphensäure (S. 337), in die sie durch Kalischmelze wieder verwandelt wird (B. **20**, 846; **22**, R. 727).

Diphenylenketondicarbonsäure $C_6H_4.CO.C_6H_2(CO_2H)_2$ entsteht aus Retenchinon (S. 412) mit MnO_4K, gelbes Pulver, das sich bei 270° in CO_2 und β-Diphenylenketoncarbonsäure zersetzt, mit Kalk destillirt Diphenyl, durch Erhitzen des Silbersalzes Diphenylenketon bildet.

In den hochsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers finden sich ausser den bisher behandelten condensirten Kohlenwasserstoffen noch das Fluoranthen und Pyren, die beide auch im *Stubbfett* von Idria (S. 410) vorkommen.

Fluoranthen oder **Idryl** $C_{15}H_{10}$, Schmp. 110°, Sdep. 250° (60 mm), Pikrat, Schmp. 182°, wird durch Chromsäuremischung zu **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$, Schmp. 188°, oxydirt, das durch weitere Oxydation unter Abspaltung von CO_2 α-Diphenylenketoncarbonsäure liefert; das Fluoranthen und Fluoranthenchinon entsprechen daher wahrscheinlich folgenden Formeln (A. **200**, 1):

$$\begin{matrix} C_6H_4>CH \\ C_6H_3-CH=CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4>CH \\ C_6H_4-CO-CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4>CO \\ C_6H_4-COOH \end{matrix}$$

Fluorenanthen — Fluorenanthenchinon — α-Diphenylenketoncarbonsre.

Pyren $C_{16}H_{10}$, Schmp. 148°, Sdep. 260° (60 mm), Pikrat, Schmp. 222°, wird durch Chromsäure in Eisessig zu **Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$, durch weitere Oxydation in **Pyrensäure** $C_{12}H_6(CO)(CO_2H)_2$ übergeführt, eine Ketondicarbonsäure, die leicht Anhydrid und Amidbildung zeigt (B. **19**, 1997), durch Destillation **Pyrenketon** $C_{12}H_8(CO)$, Schmp. 141°, bildet. Durch Oxydation von Pyrensäure mit MnO_4K entsteht 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäure (S. 406), aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 405). Ueber die Constitution des Pyrens s. B. **20**, 365; A. **240**, 147.

5. Anthracengruppe.

Das Anthracen (ἄνθραξ, Kohle), welches neben dem isomeren Phenanthren in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten ist, bildet den Stammkörper einer grösseren Gruppe von Substanzen, zu denen vor allem die wichtigen Farbstoffe der Krappwurzel: *Alizarin*, *Purpurin* u. s. w., sowie eine Reihe anderer Pflanzenstoffe gehören. Man kann die Anthracenderivate auch als Diphenylenderivate auffassen, in denen die zwei Phenylengruppen durch zwei zueinander in Orthostellung befindliche C-Atome miteinander verbunden sind:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown \dot{C}H \diagup\end{matrix}C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

Dihydroanthracen Diphenylen-o,o-dimethylen — Anthracen — Anthrachinon Diphenylen-o,o-diketon.

Das Dihydroanthracen geht leicht durch Erhitzen oder Oxydationsmittel unter Verlust von 2H in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der 2 Methylenkohlenstoffe anzunehmen ist (vgl. dagegen B. **24**, R. 728). Die synthetischen Bildungsweisen des Anthracens und seiner Abkömmlinge erinnern an diejenigen der Diphenylmethanderivate (S. 338):

1) Aus Benzol, Acetylentetrabromid und Al_2Cl_6 entsteht Anthracen (B. **16**, 623). 2) Ebenso entsteht Anthracen aus Methylenbromid, Benzol und Al_2Cl_6 durch H-Abspaltung des primär gebildeten Dihydroanthracens. 3) Ferner entsteht Dihydroanthracen, und weiterhin Anthracen aus 2 Mol. Benzylchlorid mit Al_2Cl_6, wobei als Nebenproduct Toluol auftritt, oder mit Wasser bei 200⁰ (Limpricht 1866), wobei als Nebenproduct Dibenzyl (S. 368) gebildet wird.

Auch aus Diphenylmethan mit Al_2Cl_6 entsteht Anthracen, indem wahrscheinlich zunächst eine Zerlegung des ersteren in Benzylchlorid und Benzol stattfindet; as.-Diphenylaethan liefert analog ms-Dimethylanthracen (B. **27**, 3238).

4) Schliesslich bildet sich Dihydroanthracen aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid mit Natrium (B. **12**, 1965) (vgl. S. 410):

$$1)\quad C_6H_6 + \begin{matrix}BrCHBr \\ \vdots \\ BrCHBr\end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow{-4HBr} C_6H_4 < \begin{matrix}CH \\ \vdots \\ CH\end{matrix} > C_6H_4$$

$$2)\quad C_6H_6 + \begin{matrix}BrCH_2Br \\ BrCH_2Br\end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow[-2H]{-4HBr} C_6H_4 < \begin{matrix}CH \\ \vdots \\ CH\end{matrix} > C_6H_4$$

$$3)\quad C_6H_5\diagdown CH_2Cl + ClCH_2\diagdown C_6H_5 \xrightarrow{-2HCl} C_6H_4 < \begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix} > C_6H_4$$

$$4)\quad C_6H_4 < \begin{matrix}CH_2Br \\ Br\end{matrix} + \begin{matrix}Br \\ BrCH_2\end{matrix} > C_6H_4 + 4Na \xrightarrow{-4NaBr} C_6H_4 < \begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix} > C_6H_4$$

Anthachinone entstehen 5a) aus Phtalsäurechlorid und Benzolen mit Zinkstaub. 5b) Aehnlich entstehen beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. eines ein- oder mehrwerthigen Phenols und Schwefelsäure auf 150⁰ Oxyanthrachinone, während sich

bei Ueberschnss der Phenole: Phtaleïne bilden (vgl. S. 361). 6) **Aus** o-Benzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht Anthrachinon; die substituirten Benzoylbenzoësäuren geben die substituirten Anthrachinone. 7) Aus Metaoxy- und Dimetadioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Di- und Tetraoxyanthrachinone (S. 214):

5a) $C_6H_4{<}^{COCl}_{COCl} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$

b) $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$

6) $C_6H_4{<}^{COC_6H_5}_{COOH} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$

7) $OH.C_6H_4{-}COOH + HOOC{-}C_6H_4OH \longrightarrow OH.C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3OH$

Diese Bildungsweisen, sowie eine Reihe anderer, wie die des Anthrachinons aus o-Tolylphenylketon mit Bleioxyd, des Anthracens und Methylanthracens aus o-Tolylphenylketon und o-Ditolylketon mit Zinkstaub (B. **23**, R. 198), bestätigen die angenommene Symmetrie der Anthracenderivate, für welche zudem nachfolgende Thatsache beweisend ist: Bromirte o-Benzoylbenzoësäure aus o-Phtalsäure (S. 346) liefert Bromanthrachinon; das aus diesem gewonnene Oxyanthrachinon aber lässt sich zu o-Phtalsäure oxydiren (vgl. Constitutionsbeweis des Naphtalins S. 386) (B. **12**, 2124):

$$Br.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.C_6H_5\\ [2]COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow OH.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4 \longrightarrow \left.\begin{matrix}HOOC[1]\\ HOOC[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

Das Anthrachinon und das mit diesem genetisch verknüpfte **Anthracen** haben demnach symmetrische Constitution, entsprechend den Symbolen:

Anthracen

Anthrachinon.

Das Anthracen ist ein aus drei Benzolkernen condensirter Kern, von denen der mittelste eine Parabindung aufweist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α-) und 2, 3, 6, 7 (β-) sind gleichwerthig. Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome entstehen γ- oder Meso-derivate; im Gegensatz dazu bezeichnet man auch die Substituenten der beiden äusseren Benzolkerne durch die Vorsilbe Benz-. Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren C-Atome angegriffen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$, Schmp. 213⁰. Sdep. 351⁰, isomer mit Tolan (S. 369) und Phenanthren (S. 410), entsteht ausser nach den S. 417 angeführten Methoden durch Einwirkung von Al_2Cl_6 auf eine Benzollösung von Trichloressigsäurebenzylester (B. **28**, R. 148). Es findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man reinigt das käufliche Rohanthracen, das von 340⁰ bis über 360⁰ siedet, am besten durch Behandlung mit flüssiger schwefliger Säure, welche grösstentheils die Beimengungen aufnimmt (B. **26**, R. 634). Ueber

weitere Reinigungsverfahren s. B. **18**, 3034; **21**, R. 75: A. **191**, 288. Chemisch reines Anthracen stellt man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub dar.

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoklinen Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leicht in heissem Benzol löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, rothe Nadeln, Schmp. 138°.

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder besser Xylol (B. **26**, R. 547) dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine dimolekulare Modification aus, das sog. **Paranthracen** $(C_{14}H_{10})_2$, das bei 244° unter Rückbildung von gew. Anthracen schmilzt, in Benzol schwer löslich ist und von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Alkylirte Anthracene: a) $C_6H_4\left\langle{CH \atop CH}\right\rangle C_6H_3R$, b) $C_6H_4\left\langle{CR \atop CH}\right\rangle C_6H_4$

Benz-Alkylderivate ms- od. γ-Alkylderivate.

a) Die Benz-Monoalkylanthracene können in zwei Isomeren (α- und β-) existiren.

Methylanthracen $C_6H_4(CH)_2C_6H_3.CH_3$, Schmp. 190°, ist dem Anthracen sehr ähnlich und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers. Pyrogen bildet es sich aus Ditolylmethan und -aethan; ferner durch Kochen von Benzoylxylol $C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)_2$, durch Reduction mit Zinkstaub aus den Pflanzenstoffen *Chrysophansäure* und *Emodin*, welche hydroxylirte Methylanthrachinone (S. 424, 425) sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet das Methylanthracen: Methylanthrachinon, mit Chromsäuregemisch unter gleichzeitiger Verbrennung der Methylgruppe: Anthrachinoncarbonsäure (S. 425).

Benz-**Dimethylanthracene** $C_{14}H_8(CH_3)_2$, Schmp. 200° und 225°, werden aus Xylylchlorid und aus Toluol und CH_2Cl_2 mit Al_2Cl_6 nach den Bildungsweisen 2 und 3 (S. 417) erhalten. Auch aus den hochsiedenden Anilinölen ist ein Dimethylanthracen gewonnen worden.

b) Meso- oder γ-Alkylanthracene werden aus den alkylirten Hydranthranolen $C_6H_4\left\langle{CR(OH) \atop CH_2}\right\rangle C_6H_4$ (S. 421) durch H_2O-Abspaltung beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure oder Pikrinsäure erhalten (A. **212**, 100). Sie liefern durch Oxydation Alkyloxanthranole (S. 421): γ-**Aethyl-**, **Isobutyl-**, **Amylanthracen** schmelzen bei 60°, 57°, 59°.

γ-**Phenylanthracen** $C_{14}H_9.C_6H_5$, Schmp. 152°, entsteht durch Reduction von Phenylanthranol (S. 421).

γ-**Dimethylanthracen** $C_6H_4(C.CH_3)_2C_6H_4$, Schmp. 179°, entsteht aus seinem Dihydrür, dem Condensationsproduct von Aethylidenchlorid und Benzol durch Al_2Cl_6 (S. 421) (vgl. B. **21**, 1176).

Substituirte Anthracene: Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen in CS_2-Lösung werden zuerst die mittleren CH Gruppen substituirt unter Bildung von γ-**Mono-** und **Dihalogenanthracenen**; γ-Dibromanthracen entsteht auch aus Anthracenhydrür (S. 421) mit Brom.

Beim Eintragen von Anthracen in starke, NO_2 freie Salpetersäure bildet sich ms-**Dinitroanthracen** $C_6H_4(C.NO_2)_2C_6H_4$, das, vorsichtig erhitzt, unzersetzt sublimirt, bei schnellem Erhitzen jedoch sich glatt in NO und Anthrachinon zersetzt: $C_6H_4(C.NO_2)_2C_6H_4 \longrightarrow 2NO + C_6H_4(CO)_2C_6H_4$. Durch rauchende Salpetersäure und Alkohol wird Anthracen in **Anthracen-**

aethylnitrat $C_6H_4<^{CH(OC_2H_5)}_{CH\ (NO_2)}>C_6H_4$ verwandelt, das ebenfalls leicht in Anthrachinon übergeht, durch alkoholisches Kali aber *Pseudonitrosoanthron* $C_6H_4<^{C(OH)}_{C(NO)}>C_6H_4$ bildet (B. **24**, R. 652, 947).

β-**Amidoanthracen**, *Anthramin* $C_6H_4(CH)_2C_6H_3.NH_2$, Schmp. 237° und meso- oder γ-**Amidoanthracen**, Zers. bei 115°, bilden sich aus β-Anthrol und aus Anthranol (s. u.) beim Erhitzen mit Ammoniak. meso-**Diamidoanthracen** $C_6H_4(C.NH_2)_2C_6H_4$. Schmp. 146°, entsteht durch Reduction des ms-Dinitroanthracens.

Anthracensulfosäuren bilden sich aus Anthracen mit Schwefelsäure und durch Reduction von Anthrachinonsulfosäuren (S. 422). Durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure liefert Anthracen: **Anthracenmonosulfosäure** $C_{14}H_9.SO_3H$, Chlorid, Schmp. 122° (B. **28**, 2258); durch conc. Schwefelsäure entstehen α- und β-**Anthracendisulfosäuren**, die durch Schmelzen mit Kali Dioxyanthracene bilden.

Oxyanthracene: 1) $C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_3OH$, 2) $C_6H_4<^{COH}_{CH}>C_6H_4$
α- und β-Anthrol Anthranol.

1) α- und β-**Monoxyanthracen**, α- und β-**Anthrol** zeigen ein den Phenolen oder Naphtolen ähnliches Verhalten. β-Anthrol, aus β-Anthracensulfosäure und aus β-Oxyanthrachinon erhalten, bildet mit salpetriger Säure: α-**Nitroso**-β-**anthrol** $C_6H_4(CH)_2C_6H_2(OH)(NO)$, das durch Reduction α-**Amido**-β-**anthrol** liefert; letzteres wird durch Oxydation in das mit Anthrachinon isomere β-**Anthrachinon** $C_6H_4<^{CH-C-CO-CO}_{CH-C-CH=CH}$ (?), Schmp. 180° unt. Z., übergeführt, das dem β-Naphtochinon entspricht (B. **27**, 1438), Die Anthrole können erst nach Acetylirung der OH-Gruppe durch CrO_3 zu Oxyanthrachinonen oxydirt werden (vgl. Oxydation der Phenole S. 130).

Benz-**Dioxyanthracene**: 2 Isomere von der Formel $OH.C_6H_3:(CH)_2:C_6H_3OH$, das **Chrysazol** und **Rufol** entstehen aus der α- und β-Anthracendisulfosäure und geben durch Oxydation und Verseifung ihrer Acetylverbindungen die entsprechenden Dioxyanthrachinone: *Chrysazin* und *Anthrarufin* (S. 424).

2) ms-**Oxyanthracen**, *Anthranol*, Schmp. 165° u. Zers., entsteht synthetisch aus o-Benzylbenzoësäure $C_6H_4<^{CH_2C_6H_5}_{COOH}$ (S. 345) mit conc. Schwefelsäure bei 90° (B. **27**, 2789) und wird durch Reduction von Anthrachinon mit Zink und Essigsäure neben dem Dianthryl $(C_{14}H_9)_2$ gewonnen (B. **20**, 1854). Es kann leicht zu Anthrachinon oxydirt werden; mit HCl-Hydroxylamin bildet es Anthrachinonoxim (vgl. B. **20**, 613). Weitere Derivate des Anthranols s. B. **21**, 1176; **28**, R. 772

ms-**Phenylanthranol** $C_6H_4<^{C(OH)}_{C(C_6H_5)}>C_6H_4$, Schmp. 141°—144°, entsteht aus Triphenylmethan-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 360); es liefert durch Oxydation Phenyloxanthranol, durch Reduction Phenylanthracen. Aus substituirten Triphenylmethancarbonsäuren wurden substituirte Phenylanthranole gewonnen. Ihrer Herkunft gemäss wurden die hydroxylirten Phenylanthranole, wie **Dioxyphenylanthranol** $C_6H_4<^{C(C_6H_4OH)}_{C(OH)}>C_6H_3OH$, als Phtalidine bezeichnet, da sie aus den Phtalinen, den Reductionsproducten der Phtaleïne oder Diphenolphtalide (S. 362), entstehen. Durch Oxydation werden die Phtalidine in Phtalideïne, hydroxylirte Phenyloxanthranole (S. 421) übergeführt.

ms-Dioxyanthracen, *Anthrahydrochinon* $C_6H_4(C.OH)_2C_6H_4$ entsteht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Kalilauge und oxydirt sich schon an der Luft wieder zu Anthrachinon.

Anthracencarbonsäuren: α- und **β-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4(CH)_2C_6H_3.COOH$, Schmp. 260° und 280°, entstehen aus ihren Nitrilen, die aus den Anthracensulfosäuren mit KCN gewonnen werden, die β-Säure auch durch Reduction der β-Anthrachinoncarbonsäure (S. 425). **ms-Anthracencarbonsäure,** Schmp. 206° u. Zers., entsteht aus ihrem Chlorid, das durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 200° erhalten wird (B. **2**, 678); sie giebt durch Oxydation Anthrachinon.

Hydroanthracene. Durch Reduction von Anthracen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Dihydroanthracen, das auch nach verschiedenen Methoden (S. 417) synthetisch gewonnen wird, durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Anthracenhexa- und -perhydrür $C_{14}H_{16}$ und $C_{14}H_{24}$, Schmp. 63° und 88°, Sdep. 290° und 270°. (B. **21**, 2510).

ms-Alkylderivate des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthranole (s. u.), ms-Dialkylderivate synthetisch aus Alkylidenchloriden, Benzol und Al_2Cl_6: **ms-Dimethylanthracenhydrür** $C_6H_4(CH.CH_3)_2C_6H_4$, Schmp. 181°, giebt durch Oxydation Anthrachinon (A. **235**, 305 u. f.), ähnlich wie as-Diphenylaethan Benzophenon liefert.

Zu den Abkömmlingen des Dihydroanthracens ist das Anthrachinon oder Diketodihydroanthracen zu rechnen; es gehören ferner dahin:

Hydranthranol und **Oxanthranol,** welche durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub erhalten werden, und durch Behandlung mit Alkali und Alkylhalogeniden: Alkylverbindungen bilden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR(OH)\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4;\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR(OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

Hydranthranol   Alkylhydranthranole   Oxanthranol   Alkyloxanthranole.

Die Alkylhydranthranole spalten beim Kochen mit Salzsäure H_2O ab unter Bildung von γ-Alkylanthracene, die auch aus den Oxanthranolen durch Reduction mit Zinkstaub entstehen, HJ-Säure reducirt zu Alkyldihydroanthracenen (B. **18**, 2150; **24**, R. 768; A. **212**, 67). **Phenyloxanthranol** entsteht durch Oxydation von Phenylanthranol (S. 420); ähnlich werden γ-Alkylanthracene zu Alkyloxanthranolen oxydirt.

Anthrachinon, *Diphenylendiketon* $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, Schmp. 285°, Sdep. 382°, bildet gelbe, sublimirende Nadeln. Ausser nach den synthetischen Methoden (S. 418) entsteht es sehr leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäuremischung (technische Darstellung A. Supp. **7**, 285), ferner von Anthrahydrür, ms-Dichlor-, Dibrom- und Dinitroanthracen. Es ist im Unterschied zu dem isomeren Phenanthrenchinon (S. 411) sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim, das über 200° sublimirt. Unähnlich den wahren Chinonen wird es durch SO_2 nicht reducirt.

Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und NH_3 erhitzt bildet es wieder Anthracen; durch Anwendung verschiedener Reductionsmittel werden eine Reihe von Zwischenstufen dieser Reaction erhalten:

$C_6H_4<{CH(OH)\atop CO}>C_6H_4$, $C_6H_4<{C(OH)\atop C(OH)}>C_6H_4$, $C_6H_4<{C(OH)\atop CH}>C_6H_4$, $C_6H_4<{CH(OH)\atop CH_2}>C_6H_4$
Oxanthranol Anthrahydrochinon Anthranol Hydranthranol.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Anthrachinon in 2 Mol. Benzoësäure gespalten, durch Erhitzen mit Natronkalk bildet es Benzol neben Diphenyl.

Homologe Anthrachinone werden theils synthetisch, theils durch geeignete Oxydation der Benz-Alkylanthracene gewonnen: **Methylanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_6H_3.CH_3$, Schmp. 177°, aus Methylanthracen mit Salpetersäure, ist auch im rohen Anthrachinon enthalten.

Substituirte Anthrachinone: Monobromanthrachinon, Schmp. 187°, entsteht durch Oxydation von Tribromanthracen; Tetrabromanthracen liefert **Dibromanthrachinon**, das auch durch Bromiren von Anthrachinon entsteht, und mit Kalilauge erhitzt Alizarin bildet.

Ein **Nitroanthrachinon**, Schmp. 230°, wird durch Nitriren von Anthrachinon (B. **16**, 363), **Dinitroanthrachinon**, Schmp. 280°, auch durch Erwärmen von Anthracen mit Salpetersäure gewonnen, es bildet wie Pikrinsäure mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen (Reagenz von Fritsche).

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure, sowie durch Oxydation von Anthracensulfosäuren entstehen verschiedene **Anthrachinonmono- und -disulfosäuren**, welche beim Verschmelzen mit Kali in Mono- und Polyoxyanthrachinone, zum Theil werthvolle Farbstoffe (s. u.), übergehen:

β-Anthrachinonmonosulfosäure	→ Oxanthrachinon → Alizarin (2OH)
α-Anthrachinondisulfosäure	→ Anthraflavinsäure (2OH) → Flavopurpurin (3OH)
β-Anthrachinondisulfosäure	→ Isoanthraflavinsäure (2OH) → Anthrapurpurin (3OH)
γ-Anthrachinondisulfosäure	→ Chrysazin (2OH) → Oxychrysazin (3OH)
δ-Anthrachinondisulfosäure	→ Anthrarufin (2OH) → Oxyanthrarufin (3OH)

Oxyanthrachinone. Oxyanthrachinone entstehen 1) aus Brom- und Chloranthrachinonen oder Anthrachinonsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, wodurch zunächst die substituirenden Gruppen durch OH ersetzt werden; bei höherer Temperatur findet meist noch Oxydation unter weiterem Eintritt von Hydroxylgruppen statt: aus Anthrachinonmonosulfosäuren entstehen Mono- und Dioxyanthrachinon, ebenso beim Schmelzen der Oxyanthrachinone mit Kali (B. **11**, 1613). 2) Synthetisch entstehen Oxyanthrachinone aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen, sowie aus m-Oxybenzoësäuren (vgl. S. 418) beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Durch längeres Schmelzen mit Kali werden die Oxyanthrachinone, ähnlich wie Anthrachinon zu Benzoësäure, zu Oxybenzoësäuren gespalten, eine Reaction, die zu Constitutionsbestimmungen verwendet werden kann (B. **12**, 1293; A. **280**, 1).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Oxyanthrachinone zu Anthracen reducirt; durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Natronlauge

können einzelne Hydroxyle reducirt werden (A. 183, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne OH Gruppen durch Amidgruppen ersetzt.

a. Monoxyanthrachinone $C_{14}H_7O_2(OH)$, *α*- oder **Erythrooxyanthrachinon**, Schmp. 190°, *β*- Schmp. 323°, entstehen nebeneinander aus Phenol und Phtalsäureanhydrid, die *β*-Verbindung auch aus *β*-Brom- oder Sulfoanthrachinon; durch Schmelzen mit Kali geben beide Isomeren: *Alizarin.*

b. Dioxyanthrachinone: Von den Di- und Polyoxyanthracenen sind diejenigen besonders ausgezeichnet, welche 2 Hydroxylgruppen in der 1,2-Stellung (S. 418) enthalten, indem sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden *Lacken* vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle verschieden ist; sie sind daher sehr werthvolle Beizenfarbstoffe (B. **21**, 435, 1164) (vgl. das ähnliche Verhalten der Dioxybenzophenone S. 345, des *Naphtazarins* S. 402 u. a.; Theoretisches: B. **26**, 1574). Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das 1,2-Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Von den zehn möglichen isomeren Dioxyanthrachinonen sind neun bekannt.

Alizarin, *1,2-Dioxyanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Schmp. 290°, bei höherer Temperatur in orangerothen Nadeln sublimirend, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs der Krappwurzel von *Rubia tinctorum*, in welcher es in Form eines Glycosids, der Ruberythrinsäure, identisch mit dem Morindin aus *Morinda citrifolia*, enthalten ist.

Die Ruberythrinsäure zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments in Alizarin und Glucose:

Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_2(OH)_2$ Alizarin.

Durch derartige Zersetzungen aus Krappwurzel erhaltene Alizarinpräparate (Garancine u. s. w.), benützte man früher in der Färberei. Jetzt sind sie fast ganz durch das reine synthetische Alizarin verdrängt.

1868 gelang es Graebe und Liebermann, nachdem sie vorher die Bildung von Anthracen beim Glühen von natürlichem Alizarin mit Zinkstaub beobachtet hatten, aus Dibromanthrachinon mit Kalilauge künstliches Alizarin darzustellen. Aehnlich entsteht Alizarin aus Dichlor- und aus Monobromanthrachinon, aus beiden Oxyanthrachinonen, sowie aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kali.

Zur technischen Darstellung benützt man das aus gereinigtem (50 pct.) Anthracen gewonnene Antrachinon; dasselbe wird mittelst rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonmonosulfosäure übergeführt, und diese durch mehrtägige Druckschmelze mit Natronhydrat bei 180—200° unter Zusatz von Kaliumchlorat, als Oxydationmittel, in Alizarinnatrium übergeführt,

welches mit Salzsäure zerlegt und in einer 10—20 pct. Paste in den Handel gebracht wird.

Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Schwefelsäure neben dem isomeren Hystazarin (s. u.).

Das Alizarin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als *blaue* Niederschläge; durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen *roth*, durch Eisenoxydsalze *schwarzviolett* durch Chromsalze *violettbraun* gefällt (Krapplacke s. o.)

In der Baumwollfärberei und -druckerei benutzt man gewöhnlich den schön rothen Thonerdelack und den fast schwarzen Eisenlack; auf Wolle findet neben dem Thonerdelack der Chromlack Anwendung. Die mit Thonerde u. s. w. gebeizten Stoffe werden mit in Wasser suspendirtem Alizarin erhitzt, wobei sich Alizarinaluminiat u. s. w. auf der Faser fixirt. Bei der *Türkischrothfärberei* werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt; die Thonerde verbindet sich dann sowohl mit der Oelsäure als mit dem Alizarin.

Durch längeres Schmelzen mit Kali wird Alizarin in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt.

Alizarinamid $C_{14}H_6O_2(OH)NH_2$, Schmp. 225°, wird durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200° erhalten.

β-Nitroalizarin, *Alizarinorange* $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$, orangerothe Blättchen, Schmp. 244°, entsteht aus Alizarin durch Nitriren in eisessigsaurer Lösung oder durch Einwirkung von NO_2-Dämpfen. Wird technisch bereitet; Thonerdelack: *orange.* Durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (s. Skraup'sche Chinolinsynthese) entsteht das sog. *Alizarin, blau*, ein Derivat des Anthrachinolins (B. 18, 447). Das durch Reduction des β-Nitroalizarins entstehende *Amidoalizarin* bildet mit Essigsäureanhydrid eine *Anhydrobase*, enthält daher die NH_2 Gruppe in o-Stellung zu einer OH Gruppe (B. 18, 1666). Das isomere **α-Nitroalizarin** $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$, Schmp. 195°, entsteht durch Nitriren von Diacetylalizarin (vgl. B. 24, 1610).

Von den mit Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen enthalten noch drei die OH Gruppen in einem Benzolkern:

(1,3-)**Purpuroxanthin** aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin, (1,4-)**Chinizarin**, aus Hydrochinon, (2,3-)**Hystazarin**, aus Brenzcatechin (B. 28, 116); besser werden sie aus ihren Aethern gewonnen, die durch Condensation der entsprechenden Dioxybenzoläther mit Phtalsäureanhydrid und Al_2Cl_6 entstehen.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure entstehen folgende heteronuclearen Dioxyanthrachinone:

(1,5-)**Anthrarufin**, (1,7-)**Metadioxyanthrachinon**, (2,6)-**Anthraflavinsäure.** Die **Isoanthraflavinsäure** entsteht aus β-Anthrachinonsulfosäure. Ein weiteres Isomeres ist das **Chrysazin**, das aus seiner Tetranitroverbindung, der sog. **Chrysaminsäure** $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$, durch Reduction und Ersetzung der Amidgruppen erhalten wird. Die Chrysaminsäure wird durch Erwärmen von Aloë (S. 429) mit conc. H_2SO_4 gewonnen. Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone s. B. 19, 2327.

Homologe Dioxyanthrachinone: **Dioxymethylanthrachinon** $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH_2)$ ist die **Chrysophan-** oder **Rheïnsäure**, Schmp. 178° (A. **284**, 193), die sich in den Sennesblättern von *Cassia*arten und in der Rhabarberwurzel von *Rheum*arten findet. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist das **Chrysarobin** $C_{30}H_{26}O_7$, das im *Goa-* und *Arroroba*pulver enthalten ist; es oxydirt sich leicht an der Luft und im Organismus wieder zu Chrysophansäure und dient officinell als Vesicans (B. **21**, 447). Durch Zinkstaub wird die Chrysophansäure zu Methylanthracen reducirt. Isomer mit Chrysophansäure ist das sog. **Methylalizarin**, Schmp. 251°, das aus Methylanthrachinonsulfosäure gewonnen wird und sich dem Alizarin sehr ähnlich verhält. **Dimethylanthrarufin** $(CH_3)(OH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)(OH)$ entsteht aus sym. Oxytoluylsäure mit Schwefelsäure (B. **22**, 3273).

c. Trioxyanthrachinone: Sie bilden sich aus Anthrachinondisulfosäuren (S. 422), sowie aus Dioxyanthrachinonen durch schmelzendes Kali oder andere Oxydationsmittel.

Purpurin $C_6H_4(CO)_2C_6H[1,2,4](OH]_3 + H_2O$, Schmp. 253°, wasserfrei, sublimirbar, findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Es entsteht aus Alizarin und Chinizarin beim Erhitzen mit MnO_2 und Schwefelsäure auf 150°, ferner aus Tribromanthrachinon u. a. m. Purpurin löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser fällen purpurrothe Niederschläge. Auf Thonerdebeize erzeugt es schönes Scharlachroth.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht **Purpurinamid** $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$.

Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol** (1,2,3), ein Bestandtheil des *Alizarinbrauns*, **Anthra-** oder **Isopurpurin** (1,2,7) und **Flavopurpurin** (1,2,6,) welche in der Färberei und Druckerei technische Verwendung finden, ferner das **Oxychrysazin** (1,2,5 ?). Ueber die Constitutionsbestimmung dieser Substanzen durch Spaltung der genetisch mit ihnen verknüpften Disulfosäuren s. A. **280**, 1.

Homologe Trioxyanthrachinone: Das **Emodin** und ein mit ihm isomeres **Trioxymethylanthrachinon**, Schmp. 203°, entstehen neben Rhamnose durch Spaltung von *Frangulin*, welches aus der Rinde des Faulbeerbaumes, *Rhamnus frangula* (S. 429), gewonnen wird, mit alkoholischer Salzsäure (B. **25**, R. 371).

d. Tetra- und Polyoxyanthrachinone. Erhitzt man Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper, indem Parawasserstoffe des nicht substituirten Kerns ersetzt werden (J. pr. Ch. **43**, 231; **44**, 103). So entsteht aus Alizarin **Chinalizarin**, *Alizarinbordeaux* $C_{14}H_4O_2$-1,2,5,8$(OH)_4$. Zwei isomere Tetraoxyanthrachinone: **Anthrachryson** und **Rufiopin** entstehen aus sym. Dioxybenzoësäure (S. 221) und aus Opiansäure (S. 231) oder Protocatechusäure (S. 220) mit Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (S. 223) entsteht **Rufigallussäure**, ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_2O_2$-1,2,3,5,6,7-$(OH)_6$, das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, chromgebeizte Stoffe braun färbt, und im Verein mit Anthrapurpurin als *Alizarin-* oder *Anthracenbraun* in den Handel kommt. Ein isomeres Hexaoxyanthrachinon ist das *Anthracenblau*, aus Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen.

Anthrachinoncarbonsäuren: α- und β-**Anthrachinoncarbonsäure**, Schmp. 285°, entstehen durch Oxydation der Anthracencarbonsäuren, die

β-Säure auch aus Methylanthracen mit Chromsäure. **Trioxyanthrachinoncarbonsäure**, *Purpurincarbonsäure* $C_{14}H_4O_2(OH)_3CO_2H$ ist das sog. **Pseudopurpurin**, das sich in dem Rohpurpurin aus Krappwurzel findet, und beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin zerfällt. Ueber synthetische Purpurincarbonsäuren s. Ch. C. **94**, II, 784.

Zu den homologen Anthracenen kann man das **Naphtanthracen** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_{10}H_6$, Schmp. 141°, isomer mit Chrysen (S. 413), rechnen, das aus seinem Chinon durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht. **Naphtanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_{10}H_6$, Schmp. 168°, wird aus Naphtoyl-o-benzoësäure $C_6H_4<^{COOH}_{CO.C_{10}H_7}$ in ähnlicher Weise gewonnen, wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (B. **19**, 2209).

Glycoside oder Glucoside und Pentoside.

Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man Pflanzenstoffe, die durch Einwirkung ungeformter Fermente, Enzyme (I, 564) oder durch Säuren und Alkalien in Zuckerarten, meist Traubenzucker oder Glucose, und andere Verbindungen gespalten werden. Einige liefern bei der Spaltung Isodulcit oder Rhamnose, eine Pentose. Sie werden als Pentoside (s. u.) zusammengestellt. Bei manchen Glycosiden ist die Natur des Zuckers noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Die Glycoside und Pentoside sind daher als ätherartige Verbindungen der Zuckerarten aufzufassen. Viele von ihnen waren bei der Beschreibung ihrer Spaltungsproducte zu erwähnen, manche wurden synthetisch dargestellt.

Die einfachsten Glucoside lehrte E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Zuckerlösungen bereiten; sie sind früher (I, 528) erwähnt worden.

1. **Myronsäure** $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ findet sich im schwarzen Senfsamen als Kaliumsalz, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glucose, *Allylsenföl* (I, 417) und primäres Kaliumsulfat gespalten.

2. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7$ und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$ finden sich in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*); ersteres krystallisirt mit $^1/_2$—1 Mol., letzteres mit einem Mol. Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt Arbutin bei 187° (B. **16**, 800), Methylarbutin bei 176°. Durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl geht Arbutin in Methylarbutin über. Durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Glucose: Hydrochinon (S. 150) und Methylhydrochinon (S. 151):

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)_2.$$

3. **Salicin**, *Saligeninglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2OH$, Schmp. 188°, findet sich in den Rinden und Blättern von Weiden, wie *Salix helix*, und einigen Pappelarten. Es bildet kleine, glänzende, bitterschmeckende Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Durch Oxydation geht es in *Helicin* über, folglich ist das Saligenin mit der Glycose in dem Salicin durch Vermittlung des Phenolsauerstoffatoms gebunden.

Durch die Enzyme *Ptyalin* und *Emulsin* (I, 564) wird das Salicin in Glucose und Saligenin (S. 209) gespalten:

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH_2OH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO.C_6H_4CH_2OH.$$

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es ebenso gespalten, aber das Saligenin wird dabei zu Saliretin verharzt.

Populin, *Benzoylsalicin* $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$ findet sich in der Rinden und den Blättern der Zitterpappel *Populus tremula*. Es bildet sich aus Salicin durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

Helicin, *Salicylaldehydglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CHO$ entsteht aus Salicin durch Oxydation mit Salpetersäure und geht durch Reduction in Salicin über. Künstlich wurde es aus Acetochlorhydrose (I, 528) mit Salicylaldehyd (S. 210) erhalten. Es wird wie Salicin durch Fermente oder verdünnte Säuren gespalten.

Glucosecumaraldehyd $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH{=}CH.CHO$ und **Methylgluco-o-cumarketon** entstehen durch Condensation von Helicin mit Aldehyd und Aceton (B. **24**, 3180).

4. **Amygdalin**, *Mandelsäurenitrildiglucose* $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$: $C_6H_5.CH.CN$ / $O.C_{12}H_{21}O_{10}$ findet sich in den bitteren Mandeln, in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen, also der Kirschen, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w., sowie in den Kirschlorbeerblättern. Es bildet weisse glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol lösen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und *Emulsin* (I, 564), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzym, wird das Amygdalin in Glucose, *Bittermandelöl* und *Blausäure* zerlegt (I, 224; II, 173). Kocht man das Amygdalin mit Alkalien, so entsteht unter Ammoniakentwicklung: *Amygdalinsäure* $C_{20}H_{28}O_{13}$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und *Mandelsäure* (S. 245) zerfällt.

Durch Hefe wird aus dem Amygdalin nur ein Molekül Glucose abgespalten und es entsteht das **Mandelnitril-** oder **Amygdonitrilglycosid** $C_6H_5.CH.CN$ | $OCH.[CHOH]_2.CH.CHOH.CH_2OH$ (O-Brücke), Schmp. 147—149°, das durch Emulsin: Bittermandelöl, Blausäure und Glucose giebt (B. **28**, 1508).

5. **Coniferin** $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, $C_6H_{11}O_5O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH$ findet sich im Cambialsaft der Coniferen, in den Spargelpflanzen und der Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica* (B. **25**, 3221). Es verwittert an der Luft und schmilzt wasserfrei bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glucose und *Coniferylalkohol* $HO.C_6H_3(OCH_3)C_3H_4OH$ (s. d.) gespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Coniferin in **Glucovanillin** $C_6H_{11}O_5.OC_6H_3(OCH_3).CHO$, Schmp. 192°, das Glycosid des Vanillins, über, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin zerfällt (B. **18**, 1595, 1657). **Syringin**, *Methoxylconiferin* $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5O.C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_4OH$ in der Rinde von *Syringa vulgaris* und *Ligustrum vulgare*, Schmp. 191°, zeigt ähnliche Umwandlungen, wie Coniferin.

6. **Phloridzin** $C_{21}H_{24}O_{10}$, Schmp. 108°, findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, daher der Name von φλοιός Rinde und ῥίζα Wurzel. Das Phloridzin ist mit den Pentosiden: *Naringin* und *Hesperidin* (S. 429) nahe verwandt. Es spaltet sich in Traubenzucker und Phloretin, den Phloroglucinester der p-Oxyhydratropasäure und dieses letztere in Phloroglucin (S. 153) und Phloretinsäure (S. 219):

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Glucose)} + C_{15}H_{14}O_5 \text{ (Phloretin)}.$$
$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_{10}O_3 \text{ (Phloretinsäure)}.$$

7. **Aesculin** $C_{15}H_{16} + {}^1/_2H_2O$ schmilzt wasserfrei gegen 205°, findet sich in der Rosskastanie, *Aesculus hypocastanum* und in der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens.* Es wird durch Säuren oder Fermente in Glucose und Aesculetin oder 4,5-Dioxycumarin (S. 280) gespalten. Isomer mit Aesculin ist:

8. **Daphnin** $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, Schmp. 200°, aus der Rinde von *Daphne alpina.* Es wird in Glucose und Daphnetin oder 3,5-Dioxycumarin (S. 280) gespalten.

9. **Fraxin** $C_{16}H_{18}O_{10}$ findet sich in der Rinde der Esche, *Fraxinus excelsior* und wie Aesculin in der Rinde des Rosskastanie. Es spaltet sich in Glucose und Fraxetin, den Monomethyläther eines Trioxycumarins (B. **27**, R. 130).

10. **Iridin** $C_{24}H_{26}O_{13}$, Schmp. 208°, findet sich in der Veilchenwurzel, *Iris florentina*, vor. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Traubenzucker und **Irigenin** $C_{18}H_{16}O_8$ gespalten.

Das Irigenin ist wahrscheinlich ein Polyoxyketon. Es spaltet sich mit concentrirter Alkalilauge in Ameisensäure, eine aromatische Oxysäure: Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_6$, Schmp. 118°, und Iretol $C_7H_8O_4$ oder Methoxyphloroglucin, Schmp. 186° (S. 154) (B. **26**, 2010).

11. **Ruberythrinsäure** $C_{26}H_{28}O_{14} = HO.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$, Schmp. 258—260°, ist das Glucosid des Alizarins (S. 423); es findet sich in der Krappwurzel von *Rubia tinctorum* und zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose (B. **20**, 2244). Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten.

12. **Digitalin** (*Digitalinum verum*, Kiliani) $C_{29}H_{46}O_{12}$, ein amorphes Glucosid, ist der wirksame Bestandtheil der Digitalisglucoside, die sich in den Blättern von *Digitalis purpurea* und *lutea* finden. Es wird durch concentrirte Salzsäure gespalten in **Digitaligenin** $C_{16}H_{22}O_2$, Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und **Digitalose** $C_7H_{14}O_5$. Seine therapeutische Wirkung besteht darin, dass es „weniger häufige, aber ergiebigere Zusammenziehungen des Herzens“ [1]) verursacht. Der Hauptbestandtheil der Digitalisglycoside ist das therapeutisch unwirksame, krystallisirte **Digitonin** $C_{27}H_{44}O_{13}$, das mit wässerig-alkoholischer Salzsäure in **Digitogenin** $C_{15}H_{24}O_3$, Glucose und Galactose gespalten wird. Der Abbau des Digitogenins hat zu einer Reihe von Säuren geführt, deren Constitution noch nicht bekannt ist (B. **27**, R. 881).

13. **Saponin** $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis*, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässeriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glucose und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$.

14. **Convolvulin** $C_{31}H_{50}O_{16}$, aus der Jalapawurzel, von *Convolvulus purga*, bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Als

---

[1]) Binz, Grundzüge der Arzneimittellehre, S. 52.

Spaltungsproducte treten neben einem Zucker **d-Methylaethylessigsäure** und eine **Oxypentadecylsäure** $C_2H_5CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{18}.CO_2H$, Schmp. 50°, auf. Die letztere giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Methylaethylessigsäure und eine mit der Sebacinsäure (I, 446) isomere, bei 116° schmelzende Säure $C_{10}H_{18}O_4$ (B. **27**, R. 885).

15. **Jalapin**, *Scammonin* $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus *Convolvulus orizabensis* und aus Scammoniumharz, giebt bei der Destillation: Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (B. **26**, R. 591; **27**, R. 736).

Pentoside, Rhamnoside. Die nachfolgenden Pentoside sind als ätherartige Verbindungen der Rhamnose $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (I, 515) oder des Isodulcits aufzufassen:

1. **Naringin** $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 170°, es findet sich besonders in den Blüthen und auch in anderen Theilen des auf Java vorkommenden Baumes *Citrus decumana*. Der Name des Pentosides ist von Naringi abgeleitet, das im Sanskrit Orange bedeutet. Durch verdünnte Säuren wird es in Rhamnose und das bei 230° schmelzende Naringenin, den Phloroglucinäther der p-Oxyzimmtsäure gespalten, der mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 153) und p-Cumarsäure (S. 278) zerfällt (B. **20**, 296).

$$C_{21}H_{26}O_{11} = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{12}O_5 \text{ (Naringenin)}$$

$$C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_8O_3 \text{ (p-Cumarsäure)}.$$

2. **Hesperidin** $C_{22}H_{26}O_{12}$ (?) oder $C_{50}H_{60}O_{27}$ (?), Schmp. 251°, ist in unreifen Orangen, Citronen u. a. enthalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Glucose, Rhamnose und das bei 226° schmelzende Hesperetin. Durch Kalilauge wird das Hesperetin in Phloroglucin und Isoferulasäure (S. 279) zerlegt (B. **14**, 948):

$$C_{50}H_{60}O_{27} + 3H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + 2C_{16}H_{14}O_6 \text{ (Hesperetin)}$$

$$C_{16}H_{14}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_{10}H_{10}O_4 \text{ (Isoferulasäure)}.$$

3. **Quercitrin** $C_{21}H_{22}O_{12}$ findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es spaltet sich in Rhamnose und Quercetin (s. d.), einen Phenylbenzopyronabkömmling (B. **26**, R. 234; **28**, 2303):

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{60}O_7 \text{ (Quercetin)}.$$

4. **Frangulin** $C_{21}H_{20}O_9$, Schmp. 286°, findet sich in der Faulbaumrinde von *Rhamnus frangula*. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure treten Rhamnose, *Emodin* (S. 425) und ein dem Emodin isomeres Trioxymethylanthrachinon auf (B. **25**, R. 370):

$$C_{21}H_{20}O_9 + 2H_2O = C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{10}O_5 \text{ (Emodin)}.$$

Bitterstoffe.

Unter dem Namen Bitterstoffe fasste man verschiedene indifferente, bitter schmeckende Pflanzenstoffe zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im System der organischen Chemie gefunden haben. Zu den nicht oder nicht völlig erforschten gehören:

Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_7$ (?) (B. **23**, R. 207) findet sich in der Aloë, dem eingetrockneten Saft verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus ihm **Aloëtinsäure** (*Tetranitroanthrachinon*)

$C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$ und **Chrysaminsäure** (S 424), *Dioxytetranitroanthrachinon* $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2$. Beim Erhitzen von Aloïn und Zinkstaub tritt Anthracen auf (B. 1, 105), Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht **Alorcinsäure** $C_9H_{10}O_3 + H_2O$, welche weiter in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, Schmp. 218°, sublimirt leicht, ist in den spanischen Fliegen und andern Insecten vorhanden. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der **Cantharinsäure** $C_{10}H_{14}O_5$. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu einem bei 194° schmelzenden Additionsproduct $C_{16}H_{20}N_2OH$ und zu einem bei 238° schmelzenden Phenylhydrazon (B. 26, 140). Mit Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in die isomere **Cantharsäure** $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt, die mit Kalk destillirt *Cantharen* oder *Dihydro-o-xylol* (S. 291) giebt.

Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, Schmp. 201°, findet sich in den Kokkelskörnern von *Menispermum cocculus*. Es schmeckt äusserst bitter und ist sehr giftig. Mit Jodwasserstoff erwärmt geht es in die bei 134° schmelzende **Pikrotoxinsäure** $C_{15}H_{18}O_4$ über (B. 24, R. 912).

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, Schmp. 170°, $[\alpha]_D = -171{,}37°$, ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens von *Artemisia santonica*. In Alkalien löst es sich unter Umwandlnng in Salze der **Santoninsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 120° in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen der Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere, bei 171° schmelzende **Santonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$. Das Santonin ist ein Lacton, es steht zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Andrerseits enthält das Santonin eine Ketongruppe, sein Phenylhydrazon schmilzt bei 220°. Durch Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die bei 179° schmelzende, rechtsdrehende **santonige Säure** $C_{15}H_{20}O_3$; die entsprechende linksdrehende Modification und die aus beiden entstehende [d+l]-santonige Säure sind ebenfalls bekannt. Die drei Säuren geben mit Kali geschmolzen Propionsäure, Dimethyl-β-naphtol und Wasserstoff. Darnach erscheint das Santonin als ein Abkömmling eines *Hexahydrodimethylnaphtalins* (B. 27, 530; 28, R. 392). Merkwürdig ist die Umwandlung des Santonins im Sonnenlicht in essigsaurerr Lösung in **Photosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_5$, in alkoholischer Lösung in **Photosantonsäureaethyläther** (B. 18, 2859).

Natürliche Farbstoffe.

Die wichtigen natürlichen Farbstoffe: der *Indigo*, das *Alizarin* und seine Verwandten, die *Euxanthinsäure*, das *Gentisin* u. a. m. sind in das System der organischen Chemie eingereiht. Von den bisher noch nicht erforschten natürlichen Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien-, Fernambukoder Rothholzes von *Caesalpinia echinata*. Es krystallisirt mit $1^1/_2\,H_2O$ in weissen Nadeln, deren Lösung in Alkalien an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich lebhaft carminroth färbt. Säuren fällen aus der Lösung Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasilin gebildet wird und durch Reduction wieder in Brasilin übergeht.

Durch Destillation entsteht aus Brasilin viel Resorcin. Das Brasilin bildet Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkyläther (B. **27**, 524; R. 304).

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ findet sich im *Campeche-* oder *Blauholz*, dem Kernholz von *Haematoxylon campechianum*. Es bildet gelbliche Krystalle, schmeckt süss und löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entstehen aus ihm Resorcin und Pyrogallussäure. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht **Hämateïnammoniak** $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus dem durch Essigsäure das freie **Hämateïn** $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120°) als rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper abgeschieden wird (A. **216**, 236). Er bildet Pentaaethyl- und Pentaacetyläther. Das Verhalten von Brasilin und Hämatoxylin scheint auf Beziehungen zwischen diesen Körpern und den Xanthon- und Fluoranderivaten hinzudeuten (B. **22**, R. 558; **27**, R. 304).

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, in den *Saflor*blättern von *Carthamus tinctorius* enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure (A. **136**, 117).

Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$, der Farbstoff der Curcumawurzel von *Curcuma longa* und *viridiflora*, krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 177° und löst sich in Alkalien zu braunrothen Salzen. Durch Oxydation von Diaethylcurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure (B. **17**, R. 332).

Luteolin, **Maclurin** s. S. 221.

Orseille, **Lackmus** s. S. 150.

Carminsäure $C_{11}H_{12}O_7$ findet sich in der Cochenille, den getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus: *Coccus cacti coccinelliferi*, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. In Wasser und Alkohol leicht lösliche purpurrothe Masse, die mit Alkalien rothe Salze bildet. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet sie *Nitrococcussäure* (S. 218). Mit Brom liefert die Carminsäure zwei Bromüre, ein Tri- (β) und ein Tetrabromür (α), die bei weiterem Abbau Methyldibromoxyphtalsäure $HO[4]C_6[3,5]Br_2[6]CH_3[1,2](CO_2H)_2$ geben. Das β-Bromür ist wahrscheinlich ein α-Naphtochinonabkömmling, die Carminsäure das Hydrat eines Methyldioxy-α-naphtochinons (S. 402) (B. **26**, 2647; **27**, 2979). Die Cochenille wird in der Wollfärberei zur Erzeugung scharlachrother Färbungen benutzt, eine Verwendung, die seit der Entdeckung der rothen Azofarbstoffe, wie *Biebricher Scharlach* und andere, sehr zurückgegangen ist.

Chlorophyll, *Blattgrün*, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen, in den Corophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein. Spaltung des Chlorophylls mit Alkalien und mit Säuren s. A. **284**, 81.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Die im vorhergehenden Hauptabschnitt behandelten carbocyclischen Substanzen gehören der Klasse der isocyclischen Verbindungen an, welche Ringe aus Atomen eines und desselben Elementes enthalten. Zur Bildung derartiger Ringe scheinen nur wenige Elemente befähigt zu sein[1]). Dagegen sind in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit Substanzen bekannt, denen aus Atomen verschiedener Elemente gebildete Ringskelette zu Grunde liegen. Man fasst diese Substanzen unter der Bezeichnung *„heterocyclische Verbindungen"* zusammen. Es sind unter diesen Begriff der heterocyclischen Verbindungen jedenfalls auch eine Reihe rein anorganischer Körper zu rechnen[2]), wir betrachten jedoch hier nur die „organisch-anorganischen", d. h. diejenigen Ringsysteme, deren Glieder durch Kohlenstoff im Verein mit anderen Elementen gebildet werden; unter den letzteren sind die wichtigsten der Sauerstoff, der Schwefel und vor allem der Stickstoff; den Schwefel vermag in manchen Fällen das Selen zu vertreten, auch sind einige Substanzen bekannt, in denen Phosphor mit C-Atomen einen Ring gebildet hat[3]). Vom Standpunkt der organischen Chemie betrachten wir als Grundelement dieser Ringe den Kohlenstoff und bezeichnen demgemäss die nicht durch C-Atome gebildeten Glieder als Heteroatome und unterscheiden mono-, di-, tri-, tetra- u. s. w. heteroatomige Ringe, je nachdem an deren Bildung ein, zwei, drei, vier oder mehr Heteroatome theilgenommen haben. Um die Zahl der Atome zum Ausdruck zu bringen, welche im Ganzen den Ring bilden, spricht man von *drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrgliedrigen Ringen.*

---

[1]) Neben dem Kohlenstoff hauptsächlich der Stickstoff; die allotropischen Modificationen mancher Elemente werden vielleicht durch Bildung isocyclischer Ringe hervorgerufen, so die des Sanerstoffs im Ozon O_3, die des Schwefels mit dem Molekulargwicht S_6 u. a. m.

[2]) vgl. Bischoff: Handbuch der Stereochemie S. 641.

[3]) Schliesslich sind in den Salzen von Dicarbonsäuren, Sulfocarbonsäuren, Disulfosäuren, Glycolen u. a. m. mit zwei- und mehrwerthigen Metallen auch Ringe vorhanden, in denen Glieder durch Metallatome gebildet werden.

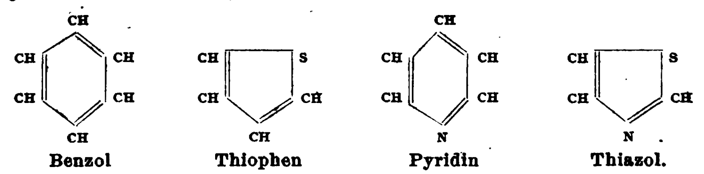
Viele heterocyclische Verbindungen sind bereits in den vorhergehenden Kapiteln abgehandelt worden, z. B. die *cyclischen Aether der Glycole und Thioglycole*, wie Aethylenoxyd, Diaethylendioxyd, Diaethylendisulfid, die *cyclischen Alkylenimide*, wie Tetramethylenimid oder Pyrrolidin, Diaethylendiimid oder Piperazin, die *cyclischen Ester von Oxy- und Amidosäuren*, wie Lactide, Lactone, Lactame, die *cyclischen Derivate zweibasischer Carbonsäuren*, wie Anhydride, Imide, Alkylenester, Alkylenamide u. a. m. (vgl. I, 588: Ringförmige Verbindungen). Diese Körper schlossen sich, wie schon aus ihren Benennungen hervorgeht, zwanglos an bekannte Körperklassen mit offenen Ketten an; sie können mit Leichtigkeit aus Substanzen mit offenen Ketten gewonnen und im Allgemeinen ebenso leicht in solche wieder zurückgeführt werden. Im Folgenden sind dagegen eine Reihe von heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche ein abweichendes Verhalten insofern zeigen, als die ihnen zu Grunde liegenden Ringe sich meist nicht mehr auf einfache Weise aufspalten lassen. Derartige Ringe sind vielmehr Kerne, an die sich Abkömmlinge anschliessen, die zu dem Grundkörper in ähnlichen Beziehungen stehen, wie die aromatischen Substanzen zum Benzol. Meist enthalten solche Ringe, wie das Benzol, mehrere ungesättigte Bindungen.

Man hat daher angenommen, dass in diesen Ringen wie beim Benzol eine besondere Bindungsweise, „potentielle Valenzen“ (vgl. S. 24 und B. **24**, 1761) vorhanden sind, welche die Beständigkeit verursachen. Werden die potentiellen Valenzen durch Addition von Wasserstoff oder dergl. gelöst, so entstehen gesättigte Substanzen mit „alicyclischem Charakter“ (vgl. S. 2), die bezüglich ihrer Spaltbarkeit meist das gleich Verhalten, wie die im Anschluss an die Fettkörper behandelten heterocyclischen Substanzen zeigen. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den beiden geschilderten Arten von Ringen besteht indessen nicht. Unter den Lactonen und zweibasischen Säureanhydriden haben wir Verbindungen kennen gelernt, die der Aufspaltung durch H_2O-Aufnahme oder dergl. einen erheblichen Widerstand entdegensetzten (vgl. I, 486, 452, 373); auf der anderen Seite lassen sich manche Substanzen, in denen man potentielle Bindungen annimmt, durch gewisse Reagentiën sehr leicht aufspalten, so das Pyrrol durch Hydroxylamin zu Succindialdoxim (I, 321), das Glyoxalin durch Benzoylchlorid und Natron zu Dibenzoyldiamidoaethylen u. a. m.

Am beständigsten sind, wie unter den Kohlenstoffringen, auch unter den heterocyclischen Ringen die fünf- und sechsgliedrigen, von denen sich weitaus die meisten und wichtigsten der in diesem Abschnitt zu behandelnden Verbindungen ableiten. Die Neigung zur Bildung der sechsgliedrigen Ringe spricht sich auch in den Vorgängen der *Polymerisation* aus: der Formaldehyd bildet durch Zusammentritt dreier Moleküle das sechsgliedrige Trioxymethylen, der Acetaldehyd den sechsgliedrigen Paraldehyd, die Cyanverbin-

dungen polymerisiren sich zu Derivaten eines sechsgliedrigen Ringes aus 3 C- und 3 N-Atomen u. s. f. (vgl. auch aromatische Polymerisation S. 26). Drei- und viergliedrige Ringe bilden sich meist nur schwierig und werden leicht gesprengt (S. 440). Ebenso sind die wenigen bekannten siebengliedrigen Ringe (B. 27, 2902; 28, R. 756) unbeständig; hervorzuheben sind als Substanzen, welche siebengliedrige Ringe enthalten, das Diphensäureanhydrid und das Diphenimid (S. 337). Vereinzelt sind auch Verbindungen bekannt geworden, in denen heterocyclische Ringe von 8 und mehr Gliedern anzunehmen sind, z. B. die cyclischen Alkylenester der Bernsteinsäurereihe (A. 280, 169), das Salicylid und seine Homologen (S. 217) u. a. m.

Eine Betrachtungsweise nach Art der A. v. Baeyer'schen Spannungstheorie (S. 3), ist durch die verschiedenartige Natur der jeweilig in den Ring eintretenden Heteroatome erschwert. Gewisse Thatsachen können allerdings zu Vorstellungen über die räumlichen Beziehungen mancher Heteroatome führen. Das Thiophen, dessen Ring aus vier CH Gruppen und einem S-Atom besteht, gleicht in hohem Maasse dem durch sechs CH Gruppen gebildeten Benzol, das Thiazol, das aus drei CH Gruppen, einem N- und einem S-Atom zusammengesetzt ist, gleicht ebenso dem Pyridin, welches fünf CH Gruppen und ein N-Atom enthält, es scheint demnach, dass ein Schwefelatom die zweiwerthige Gruppe —CH=CH— im Ring zu vertreten vermag:



Benzol   Thiophen   Pyridin   Thiazol.

Ferner ist es eine fast durchgängige Regel, dass ein N-Atom eine Methingruppe im Ring ohne wesentliche Lockerung der Ringbindung ersetzt. Denkt man sich eine Methingruppe des Benzols durch N ersetzt, so kommt man zum Pyridin, welches jenem an Ringfestigkeit kaum nachsteht, lässt man die Methingruppe des Pyrrols nach einander durch 1, 2 und 3 N-Atome vertreten, so erhält man ebenfalls eine Reihe von Verbindungen ähnlicher Ringfestigkeit:

CH=CH / | / CH=CH >NH	CH=N / | / CH=CH >NH	CH=N / | / N=CH >NH	CH=N / | / N=N >NH
Pyrrol	Pyrazol	Pyrrodiazol	Tetrazol.

Eine allgemeine Uebersicht über die zahlreichen heterocyclischen Ringsysteme kann man von zwei Gesichtspunkten aus gewinnen. Man gelangt zu *homologen Reihen*, indem man die Ringe mit gleichen Heteroatomen nach wachsender Zahl der C-Glieder zusammenstellt. Es ergeben sich so folgende Reihen von Ringen:

a) Mit einem O-Glied:

:C—C: O	:C—C̈—C: O	:C—C̈—C̈—C: O	:C—C̈—C̈—C̈—C: O
$H_2C—CH_2$ O Aethylenoxyd	$H_2C—CH_2—CH_2$ O Trimethylenoxyd	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2$ O Tetramethylenoxyd	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ O Pentamethylenoxyd
—	—	$H_2C—CH_2—CH_2—CO$ O Butyrolacton	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ O Valerolacton
—	—	$OC—CH_2—CH_2—CO$ O Bernsteinsäureanhydrid	$OC—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ O Glutarsäureanhydrid
—	—	HC=CH—CH=CH O Furfuran	HC=CH—CO—CH=CH O Pyron

b) Mit einem S-Glied:

:C—C: S	:C—C̈—C: S	:C—C̈—C̈—C: S	:C—C̈—C̈—C̈—C: S
$H_2C—CH_2$ S [Aethylensulfid]	$H_2C—CH_2—CH_2$ S [Trimethylensulfid]	COOH.CH—CH_2—CH_2—CH.COOH S Tetrahydrothiophendicarbonsäure	—
—	—	$CO—CH_2—CH_2—CO$ S Sulfosuccinyl	—
—	—	CH=CH—CH=CH S Thiophen	CH=CH—CH_2—C(CH_3)=CH S Methylpenthiophen

c) Mit einem N-Glied:

:C—C: N	:C—C̈—C: N	:C—C̈—C̈—C: N	:C—C̈—C̈—C̈—C: N
$CH_2—CH_2$ NH [Aethylenimid]	$CH_2—CH_2—CH_2$ NH Trimethylenimid	$CH_2—CH_2—CH_2—CH$ NH Tetramethylenimid, Pyrrolidin	$CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ NH Pentamethylenimid, Piperidin
—	—	$CH_2—CH_2—CH_2—CO$ NH Butyrolactam	$CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ NH Valerolactam
OC—CO NH Oxalimid	—	$OC—CH_2—CH_2—CO$ NH Succinimid	$OC—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ NH Glutarimid
—	—	CH=CH—CH=CH NH Pyrrol	CH—CH=CH—CH=CH N Pyridin

Bei den Ringen mit 2 Heteroatomen tritt schon eine Complication ein durch Isomerieen, welche durch die verschiedene Stellung der Heteroatome zu einander verursacht werden, z. B.[1]):

Ringe mit 2 N-Gliedern:

:C<(N. | N.) Hydraziverbindgn. Diazomethan	:C—N. | | :C—N. Hydraziaethan	:C<(C—N. | C—N.) Pyrazolgruppe	:C—C—N. | | :C—C—N. Pyridazingruppe
—	.N—C: | | :C—N. Aethylidenharnst., Dicyanverbdgn.	:C<(C—N. | N—C:) Glyoxalingruppe, cycl. Harnstoffe	:C—N—C: | | :C—C—N. Pyrimidingruppe cycl. Harnstoffe.
—	—	—	:C—N—C: | | :C—N—C: Pyrazingruppe, Diaethylendiimid

Ringe mit einem O- und einem N-Glied:

:C<(O | N.) β-Benzaldoximäther	:C—O | | :C—N. Betaïne	:C<(C—O | C—N.) Isoxazolgruppe	:C—C—O | | :C—C—N. Orthoxazingruppe
—	—	:C<(O—C: | C—N.) Oxazolgruppe	:C—O—C: | | :C—C—N. Metoxazingruppe Pentoxazoline
—	—	—	C—O—C | | C—N—C Paroxazingruppe

In den Reihen der Ringe mit drei und mehr Heteroatomen fallen naturgemäss die 3- und 4-gliedrigen Systeme aus, auch tritt die Verzweigung der Reihen durch Stellungsisomerieen der Heteroatome in noch höherem Maasse hervor, so dass die Beziehungen der Homologie häufig verdunkelt sind. Auch bei den monoheteroatomigen Ringen tritt übrigens die Homologie meist nur bei den gesättigten (alicyclischen) Ringsystemen hervor, während die wichtigeren ungesättigten Systeme mit mehr aromatischem Charakter (s. o.) zum Theil sehr verschiedenes Verhalten zeigen; z. B. kommt in der homologen Reihe mit einem N-Glied die Gruppe des fünfgliedrigen Pyrrols neben die des sechsgliedrigen Pyridins zu stehen.

[1]) Der Raumersparniss wegen sind im Folgenden die einzelnen Ringtypen nur schematisch angedeutet, die nach Bildung des Ringes an den verschiedenen Atomen frei bleibende Valenzen durch Punkte bezeichnet und die unter die verschiedenen Rubriken fallenden hauptsächlichsten Körper oder Körperklassen namentlich dazugesetzt.

obgleich die Vertreter dieser beiden Gruppen grosse Verschiedenheiten in ihrem Verhalten zeigen.

Zweckmässiger erweist sich daher eine Gruppirung der Ringsysteme nach der Zahl ihrer Ringglieder, wodurch sich im Allgemeinen nur Systeme annähernd gleicher Ringfestigkeit, die daher meist auch ähnliche Derivate bilden, neben einander reihen. Demnach schliessen sich an die Gruppen der Ringe mit 3 solche mit 4, mit 5, mit 6 u. s. w. Gliedern an. Jede dieser Gruppen zerfällt in Unterabtheilungen nach der Zahl der Heteroatome, so dass z. B. in der Gruppe der fünfgliedrigen heterocyclischen Ringe zunächst die monoheteroatomigen, darauf die di-, tri- und tetraheteroatomigen Systeme abgehandelt werden. Man könnte dies als Gruppirung nach *isologen Reihen* bezeichnen:

Dreigliedrige heterocyclische Substanzen:

:C——C: \O/ Aethylenoxyd	:C——C: \S/ [Aethylensulfid]	:C——C: \N/ [Aethylenimid], Oxalimid
:C——N. \O/ β-Benzaldoximäther	—	:C——N. \N/ Diazomethan, Hydraziverbdgn.

Viergliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C̈—C: \O/ Trimethylenoxyd	:C—C̈—C: \S/ —	:C—C̈—C: \N/ Trimethylenimid
:C—C̈—N. \O/ Betaïn	:C—C̈—O \S/ Thetine	:C—C̈—N. \N/ Dimethylaziaethan
—	:C—N—C: \S/ Alkyliden-ψ-thioharnstoffe	:C—N—C: \N/ Alkylidenharnstoffe, Dicyanverbindgn. (?)

Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C̈—C̈—C: \O/ *Furfuran*, γ-Lactone, Bernsteinsäureanhydrid	:C—C̈—C̈—C: \S/ *Thiophen*, Sulfosuccinyl	:C—C̈—C̈—C: \Se/ Selenophen	:C—C̈—C̈—C: \N/ *Pyrrol*, γ-Lactame, Succinimid
:C—C̈—C̈—N. \O/ *Isoxazol*gruppe	:C—C̈—C̈—N. \S/ Isobenzothiazol	—	:C—C̈—C̈—N. \N/ *Pyrazol*gruppe

:C—C—O—C: O cycl. Aether und Ester des Glycols, Aldehyds, der Kohlensre u. Oxalsre	:C—C—S—C: S Aethyliden-aethylendisulfid	—	:C—C—N—C: N *Glyoxalin*gruppe, cycl. Harnstoffe
:C—C—N—C: O *Oxazol*gruppe	:C—C—N—C: S *Thiazol*gruppe	:C—C—N—C: Se Selenazolgruppe	
:C—C—N—N O Diazooxyde	:C—C—N—N S Diazosulfide	:C—C—N—N Se Diazoselenide	:C—C—N—N N *Osotriazol*gruppe, Azimide
.N—C—C—N. O Furazangruppe	.N—C—C—N. S Piazthiole	.N—C—C—N. Se Piaselenole	
:C—N—C—N. O Azoxime	:C—N—C—N. S Azosulfime	—	:C—N—N—C· N *Triazol*gruppe
:C—N—N—C: O *Oxybiazol*gruppe	:C—N—N—C: S *Thiobiazol*gruppe	—	
—	—	—	:C—N—N—N. N *Tetrazol*gruppe.

Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

:C—C—C—C—C: O Pentamethylenoxyd, δ-Lactone, Glutarsre-anhydrid, *Pyron*gruppe	:C—C—C—C—C: S *Penthiophen*gruppe	:C—C—C—C—C: N Pentamethylenimid (Piperidin). δ-Latame, Glutarimid *Pyridin*gruppe
:C—C—C—C—N. O Carbonsreoximanhydride	—	:C—C—C—C—N. N *Pyridazin*gruppe
:C—C—C—O—C: O cycl. Aether und Ester d. Trimethylenglycols, Aldehyds, der Kohlensäure, Malonsre u. s. w.	:C—C—C—S—C: S Tetramethylen-disulfide	:C—C—C—N—:C N *Pyrimidin*gruppe
C—C—C—N—C: O *Pentoxazolin*gruppe	:C—C—C—N—C: S *Penthiazolin*gruppe	
:C—C—O—C—C: O Diaethylenoxyd, cycl. Anhydride v. α-Oxysren	:C—C—S—C—C: S Diaethylendisulfid	:C—C—N—C—C: N *Pyrazin*gruppe
:C—C—N—C—C: O *Paroxazin*gruppe	:C—C—N—C—C: S *Parathiazin*gruppe	

:C—C—S—C—C: —O— Thiodiglycolsäure-anhydrid		
.N—C—C—C—N. —O— Azoxazinderivate :C—N—C—C—N. —O— Benzenylamidoxim-essigsäureanhydrid :C—O—C—O—C: —O— Polymere Aldehyde	:C—C—C—N—N. —S— Diazthinderivate :C—S—C—S—C: —S— Trithioaldehyde	.N—C—C—C—N. —N— *Osotriazin*derivate :C—N—C—C—N. —N— as-*Triazin*gruppe :C—N—C—N—C: —N— Polym. Cyanverbdgn., *Kyanidin*gruppe
O—N—C—C—N. —O— Glyoximhyperoxyde		.N—N—C—C—N. —N— *Osotetrazone, Phentetrazine* :C—N—N—C—N. —N— *Tetrazin*gruppe

Aehnlich wie vom Benzol das Fluoren, Naphtalin, Anthracen u. s. w., leiten sich auch von diesen heterocyclischen Ringen, soweit sie benachbarte C-Glieder besitzen, vielfach di- und polycyclische, *condensirte* Kerne ab, indem je zwei benachbarte C-Glieder noch an der Bildung von aromatischen Ringen, wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren u. s. w. theilnehmen. Diese condensirten Kerne vereinigen im Allgemeinen die Eigenschaften des carbocyclischen mit denen des heterocyclischen Ringes in sich; falls ihnen nicht eigene Namen zuertheilt sind, wie der Indol-, Chinolingruppe u. a., werden sie durch Versetzung der Silben Benzo- oder Phen-, Naphto- u. s. f. vor den Namen des heterocyclischen Ringes bezeichnet.

Vielfach lassen sich Substanzen mit derartigen condensirten Kernen unter Spaltung des heterocyclischen Ringes in Orthosubstitutionsproducte des Kohlenstoffkerns überführen; in anderen Fällen erweist sich jedoch der heterocyclische Ring, besonders gegen Oxydationsmittel, beständiger, sodass man durch Permanganatlösung u. dergl. die condensirten Kerne unter Zerstörung des Kohlenstoffringes zu Orthodicarbonsäuren der heterocyclischen Ringe oxydiren kann. Aus dem Acridin erhält man auf diese Weise Chinolindicarbonsäure, aus dem Chinolin eine Pyridindicarbonsäure, aus dem Benzoglyoxalin Glyoxalindicarbonsäure, aus Benzotriazol Triazoldicarbonsäure, aus Phenazon Pyridazintetracarbonsäure u. a. m.

Sowohl die einfachen wie die condensirten heterocyclischen Verbindungen sind meist durch innere Condensation aus geeigneten fetten oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette gewonnen

worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 22 u. 387), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben[1]).

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloïde gehört in die Gruppe des *Pyridins* und der Hydropyridine. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochentheer, im Steinkohlentheer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holztheer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole* und *cyclische Alhylenimide* finden sich unter den Fäulnissproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt; so die Farbstoffe der *Paroxazin-*, *Parathiazin-* und *Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Safranin* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin*, *Salipyrin*, *Tolypyrin*, welche in die Pyrazolgruppe gehören, das *Piperazin* oder Hexahydropyrazin u. a. m.

1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse, wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3), „Ringspannung", d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und viele Körper, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden; vgl. *Aethylenimid*, *Glycolid* u. a. m.

A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: **Aethylenoxyd** $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>O$; Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits bei den Fettkörpern ein Anschluss an das Glycol (I, 294) besprochen. Die Neigung des Aethylenoxyds

[1]) Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.

zur Ringspaltung ist eine grosse, sodass es aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolacidylhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (I, 295), die *Glycidverbindungen* (I, 465; II, 251) u. a. m.

Condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie **Tetrahydronaphtylenoxyd** $C_8H_8<\overset{CH}{\underset{CH}{:}}>O$ (S. 409) und **Diketotetrahydronaphtylenoxyd** (S. 410), zeigen bezüglich ihrer Spaltbarkeit das gleiche Verhalten wie Aethylenoxyd.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylensulfid $\overset{H_2C}{\underset{H_2C}{:}}>S$ scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie $(C_2H_4S)x$ und $(C_2H_4S)_2$ Diaethylendisulfid (I, 298), vgl. *Tolansulfid* $\overset{C_6H_5C}{\underset{C_6H_5C}{:}}>S$ (S. 374).

c) Mit einem N-Glied: Ebenso wenig scheint das Aethylenimid $\overset{H_2C}{\underset{H_2C}{:}}>NH$ beständig zu sein; aus Aethylendiaminchlorhydrat u. dergl. erhält man vielmehr den sechsgliedrigen Ring des Piperazins (I, 307). In dem **Oxalimid** $\overset{CO}{\underset{CO}{:}}>NH$ (I, 428), sowie den sog. Lactimiden, z. B. Benzoylamidozimmtsäurelactimid $\overset{C_6H_5CH:C}{\underset{OC}{:}}>NCOC_6H_5$ (S. 272) nimmt man dreigliedrige aus 2 C- und einem N-Atome zusammengesetzte Ringe an.

B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoffäthern einiger Aldoxime an, wie im **n-Benzylbenzaldoxim** $\overset{C_6H_5CH_2.N}{\underset{C_6H_5CH}{:}}>O$ (S. 175), welches durch Säuren in Benzaldehyd und n-Benzylhydroxylamin zerlegt wird. Derselbe Ring findet sich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den Isatogenderivaten, wie **Isatogensäure** $C_6H_4<\overset{CO - C.COOH}{\underset{N - O}{}}$ (S. 281), in den Reductionsproducten acidylirter o-Nitraniline mit Schwefelammon, wie $C_6H_4<\overset{NH - CCH_3}{\underset{N - O}{}}$ (s. Benzimidazole) u. a. m.; vgl. auch Anthranil und Anthroxanaldehyde (S. 203, 244).

Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. Hydraziverbindungen, welche sich von dem hypothetischen Hydrazimethylen $\overset{NH}{\underset{NH}{:}}>CH_2$ ableiten (Curtius, J. pr. Ch. **44**, 169, 554). Hydraziverbindungen erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf o-Diketone und α-Ketoncarbonsäureester (I, 321), wie Benzil, Diacetyl, Brenztraubenester: **Benzoylphenylhydrazimethylen** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)<\overset{NH}{\underset{NH}{:}}$, Schmp. 151⁰ u. Zers., **Diphenylbihydrazimethylen** $\overset{HN}{\underset{HN}{:}}>C(C_6H_5).C(C_6H_5)<\overset{NH}{\underset{NH}{:}}$, Schmp. 147⁰. Carbonsäuren dieser Gruppe entstehen durch Reduction der Diazofettsäureester: **Hydraziessigsäure** $\overset{HN}{\underset{HN}{:}}>CH.COOH$ (I, 360), **Hydrazipropionsäuremethylester** $\overset{HN}{\underset{HN}{:}}>C(CH_3)COOCH_3$, Schmp. 82⁰. Das Kaliumsalz eines **Sulfohydraziessig-**

esters $\frac{HN}{KO_3SN}\!\!>\!CH.CO_2C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt, beim Erhitzen entwickeln sie Stickstoff; über andere Umsetzungen s. l. c, l.c. Ein Triphenylhydrazimethylen ist das sog. **Benzhydrazoïn** $\frac{C_6H_5N}{C_6H_5N}\!\!>\!CH.C_6H_5$ (S. 174), welches aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol entsteht.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali:

$$CO_2C_2H_5.NCH_3 \atop NO \longrightarrow \frac{N}{N}\!\!>\!CH_2(+ CO_2 + C_2H_5OH).$$

Es bildet sich auch aus Methyldichloramin CH_3NCl_2 (vgl. I, 169) mit Hydroxylamin (B. 28, 1682):

$$CH_3NCl_2 + H_2NOH \longrightarrow \frac{N}{N}\!\!>\!CH_2(+ H_2O + 2HCl)$$

Diazomethan ist ein gelb gefärbtes Gas, Sdep. gegen 0^0; mit Jod setzt es sich quantitativ in CH_2J_2 und Stickstoff um, mit Wasser giebt es Methylalkohol, mit Phenolen, Carbonsäuren und anderen hydroxylhaltigen Substanzen meist schon in der Kälte unter N-Entwicklung *Methyläther*, mit Natriumamalgam *Methylhydrazin*, mit Olefincarbonsäuren vereinigt es sich zu *Pyrazolincarbonsäuren* u. a. m. (v. Pechmann B. 28, 855, 1624), zeigt also analoges Verhalten, wie die Diazofettsäuren: **Diazoessigester** (I, 360), **Diazopropionsäureester** (I, 365), **Diazobernsteinsäureester**. Das Kaliumsalz einer **Diazomethandisulfosäure** $\frac{N}{N}\!\!>\!C(SO_3H)_2$ erhält man mittelst salpetriger Säure aus aminomethandisulfonsaurem Kalium $NH_2CH(SO_3K)_2$, einem Einwirkungsproduct von schwefliger Säure auf Cyankalium. Es zeigt ganz ähnliche Reactionen wie die anderen Diazomethanabkömmlinge; mit Kaliumsulfit vereinigt es sich zu hydrazimethylentrisulfosaurem Kalium (vgl. B. 28, 2377).

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoïmids oder der Stickstoffwasserstoffsäure $\frac{N}{N}\!\!>\!NH$.

2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem Aethylenoxyd homolog ist das **Trimethylenoxyd** $CH_2\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!O$ (I, 295), von dessen Eigenschaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen β-Oxycarbonsäuren, β-Lactone, von der allgemeinen Formel $\begin{matrix}:C—CO\\ \vdots \quad \vdots\\ :C—O\end{matrix}$ (S. 249).

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende **Trimethylenimid** $CH_2\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!NH$ (I, 308) entsteht durch Erhitzen von Trimethylendiaminchlorhydrat neben β-Methylpyridin (s. d.)

B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1) Unter den Substanzen, welche Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche ein dem **Betaïn** (I, 304) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen

Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn I, 301), welche in α-Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll $ClN(CH_3)_3.CH_2.COOH$ das Betaïn $\frac{(CH_3)_3N - CH_2}{O - CO}$, bildet sich aus Pyridinchloressigsäure $ClN(C_5H_5)CH_2COOH$: **Pyridinbetaïn** $\frac{(C_5H_5)N - CH_2}{O - CO}$ (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure $ClP(C_6H_5)_3CH_2COOH$: **Triphenylphosphorbetaïn** $\frac{(C_6H_5)_3P - CH_2}{O - CO}$ (B. 27, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure $BrS(CH_3)(C_2H_5)CH_2COOH$ *Methylaethylthiobetaïn*, **Methylaethylthetin** $\frac{(CH_3)(C_2H_5)S - CH_2}{O - CO}$ (I, 342).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylaziaethan** $\frac{N{=}C(CH_3)}{N{=}C(CH_3)}$ (I, 321), welches aus aequimolekularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (I, 480), welche durch Einwirkung von NH_3 auf Cyan gebildet werden.

2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und -ψ-thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff** $CO{<}^{NH}_{NH}{>}CH_2$ und **Methylenthioharnstoff** $CS{<}^{NH}_{NH}{>}CH_2$ entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl-ψ-thioharnstoff** $C_6H_5N{:}C{<}^{S}_{N(C_6H_5)}{>}CH_2$ aus Diphenylthioharnstoff mit CH_2J_2 (S. 73), **Carbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C{<}^{S}_{N(C_6H_5)}{>}CO$, Schmp. 87°, aus Diphenylthioharnstoff und $COCl_2$ sowie durch Entschweflung von **Thiocarbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C{<}^{S}_{N(C_6H_5)}{>}CS$, Schmp. 79°, dem Einwirkungsproduct von $CSCl_2$ auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen, (Selenophen), Pyrrol[1]).

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}O \qquad \begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}S \qquad \begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}NH$$

Furfuran　　Thiophen　　Pyrrol.

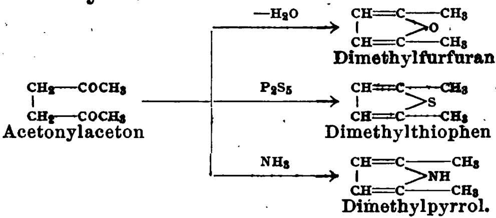
---

1) Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilittationsschrift, Würzburg 1890.

Die Grundkörper sowohl wie ihre zahlreichen Abkömmlinge zeigen grosse, die Thiophene namentlich überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, indem viele den Benzolkörpern, im Gegensatz zu den Fettsubstanzen, eigenthümliche Reactionen auch bei ihnen Geltung haben.

Bemerkenswerth ist die Bildung blauvioletter und violettrother Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 254) und Phenanthrenchinon (S. 411) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

Die gemeinsamen Bildungsweisen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate aus γ-Diketoverbindungen wurden im Anschluss an die letzteren (I, 295; II, 245, 378) bereits mehrfach erwähnt: γ-Diketone geben durch H_2O-Abspaltung Furfurane, durch Einwirkung von P_2S_5 Thiophene, durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Pyrrole:



Die γ-Diketone reagiren dabei wie γ-Diolefinglycole, als deren cycl. Anhydride, Sulfide und Imide man die Furfurane, Thiophene und Pyrrole auffassen kann. Auch aus Schleimsäure und Isozuckersäure (I, 547) u. a. erhält man durch Destillation für sich, mit BaS, oder Destillation der NH_4-Salze: Furfurane, Thiophene, Pyrrole.

Diese Synthesen stehen im Einklang mit den oben für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen entwickelten Formeln. Indessen haben Versuche über das Lichtbrechungsvermögen von Thiophen (B. 20, R. 193) das Vorhandensein von nur einer Doppelbindung in demselben wahrscheinlich gemacht. Aehnliches ergeben Versuche über die Verbrennungswärme des Thiophens (B. 18, 1832). Man hat daher für dieses und für das analoge Furfuran und Pyrrol folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

```
CH—CH          CH—CH          CH—CH
‖   |>S        ‖   |>O        ‖   |>NH
CH—CH          CH—CH          CH—CH
```

Manche Bildungsweisen von Pyrrolkörpern, sowie der leichte Uebergang aller 3 Substanzgruppen bei der Oxydation in Maleïnsäurederivate (vgl. S. 447, 451, 457) lassen sich mit diesen Formeln gut vereinigen. Ueber

```
           C———C                 C———C
Formeln wie |\ / >S    und      |\ / >NH    s. B. 24, 1347, 1758.
           |/ \                  |/ \
           C———C                 C———C
```

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die substituirbaren Wasserstoffatome der Methingruppen

im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen oder Buchstaben:

$$\begin{matrix} 2 & 1 \\ CH{=}CH & \\ | & >O \\ CH{=}CH & \\ 3 & 4 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \beta & \alpha \\ CH{=}CH & \\ | & >O \\ CH{=}CH & \\ \beta_1 & \alpha_1 \end{matrix}$$

Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als α-, letztere als β-Stellungen. Die Monosubstitutionsproducte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols treten demnach in je zwei isomeren Modificationen auf: α- und β-Derivate.

1. Furfurangruppe[1]).

Furfuran, Furan C_4H_4O, Sdep. 32°, wurde zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure (S. 447) mit Natronkalk (Limpricht 1870) gewonnen: ($C_4H_3O.CO_2H = C_4H_4O + CO_2$) und ist im Vorlauf des Fichtenholztheeres enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Durch Natrium wird es nicht verändert und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Isatin und Phenanthrenchinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz (ähnlich dem Pyrrolroth, S. 454). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt.

Bromirte Furfurane können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden; mit überschüssigem Brom bilden sich Additionsproducte.

Methylfurfuran $C_4H_3(CH_3)O$, Sdep. 63°, ist wahrscheinlich das sog. *Sylvan*, das im Fichtenholztheer vorkommt (B. **13**, 879). **α,α-Dimethylfurfuran** $C_4H_2(CH_3)_2O$, Sdep. 94°, entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure (S. 448) durch CO_2-Abspaltung, ferner aus Acetonylaceton durch wasserentziehende Mittel (S. 444). Mit verdünnter Salzsäure auf 170° erhitzt bildet es wieder Acetonylaceton.

α,α-Phenylmethylfurfuran $C_4H_2(C_6H_5)(CH_3)O$, Schmp. 42°, Sdep. 235° bis 240°, entsteht aus Acetophenonaceton (B. **17**, 915, 2759), es wird durch Natrium und Alkohol zu einer Tetrahydroverbindung reducirt. **Diphenylfurfuran**, Schmp. 91°, aus Diphenacyl (B. **23**, R. 743; **26**, 1447). **Triphenylfurfuran**, Schmp. 93°, aus Desylacetophenon (B. **21**, 2933; **26**, 61). **Tetraphenylfurfuran, Lepiden** (B. **22**, 2880), Schmp. 175°, entsteht neben Benzil beim Erhitzen von Benzoïn mit Salzsäure auf 130° (S. 378).

Furfurostilben $C_4H_3O{-}CH{=}CH{-}C_4H_3O$, Schmp. 101°, das Stilben der Furfuranreihe entsteht durch Erhitzen von polymerem Thiofurfurol (B. **24**, 3591).

Furfuralkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$ ist ein Syrup, der durch Salzsäure grün gefärbt wird; er entsteht aus dem Aldehyd Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter durch Behandlung mit Natronlauge, wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird:

[1]) Vgl. „Das Furfuran etc." von A. Bender 1889.

$2C_4H_3O.CHO + H_2O = C_4H_3O.CH_2(OH) + C_4H_3O.COOH$ (B. **19**, 2154). **Furfurylmethyläther** $(C_4H_3O).CH_2.O.CH_3$, Sdep. 134—136⁰ (B. **26**, R. 239).

Furfurylamin $C_4H_3O.CH_2NH_2$, Sdep. 146⁰, entsteht durch Reduction von Furfuronitril (S. 447) und von Furfurolhydrazon (s. u.).

α-**Furfurol** oder **Furol** $C_5H_4O_2 = C_4H_3O.CHO$, Sdep. 162⁰, spec. Gew. 1,163, der Aldehyd der Brenzschleimsäure entsteht durch Destillation von Kleie (*furfur*, Fownes 1849), Zucker (Döbereiner 1831), Holz, sowie der meisten anderen Kohlenhydrate und Glycoside mit verdünnter Schwefelsäure, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rothfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (B. **20**, 541).

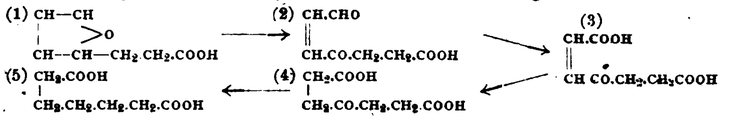
Quantitativ entsteht Furfurol bei der Destillation von Pentosen, wie Arabinose u. a., mit Salzsäure, worauf sich verschiedene Methoden der analytischen Bestimmung von Pentosen gründen (I, 514) (B. **28**, R. 629).

Das Furfurol ist eine farblose an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, verbindet sich mit Bisulfiten, giebt mit Natriumamalgam Furfuralkohol, mit Ag_2O Brenzschleimsäure, mit Kalilauge sowohl Alkohol als Säure, mit Hydroxylamin Furfuraldoxim, Schmp. 89⁰, Sdep. 205⁰, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon, Schmp. 96⁰.

Das Furfurol zeigt ferner *alle Condensationsreactionen des Benzaldehyds* (S. 172): 1) Mit Dimethylanilin bildet es einen, dem Malachitgrün (S. 348) entsprechenden grünen Farbstoff. 2) Mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuranaldehyden. Die Reaction erfolgt leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B. **13**, 2342). So entsteht mit Acetaldehyd **Furfuracroleïn** $C_4H_3O.CH{:}CH.CHO$, Schmp. 51⁰, mit Aceton **Furfuraceton** $C_4H_3O.CH{:}CH.CO.CH_3$. 3) Wie Benzaldehyd in Benzoïn, geht Furfurol durch CNK in alkoholischer Lösung in **Furoïn** $C_{10}H_8O_4$, Schmp. 135⁰, über: $2C_4H_3O.CHO = C_4H_3O.CH(OH).CO.C_4H_3O$, das sich dem Benzoïn (S. 371) durchaus ähnlich verhält. In alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft wird Furoïn zu **Furil** $C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$ oxydirt, das dem Benzil (S. 371) entspricht. Erwärmen mit Kalilauge führt Furil in die der Benzilsäure (S. 367) analoge **Furilsäure** $(C_4H_3O)_2C(OH).COOH$ über. Ueber Condensationsproducte des Furoïns mit o-Diaminen u. a. vgl. B. **25**, 2843.

4) Durch Condensation mit Fettsäuren beim Erhitzen von Furfurol mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren (vgl. S. 269) entstehen Säuren des Furfurans mit ungesättigter Seitenkette. In analoger Weise wie aus Benzaldehyd: Zimmtsäure, entsteht aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Furfuracrylsäure: $C_4H_3O.CHO + CH_3.COONa = C_4H_3O.CH{=}CH.COONa + H_2O$. **Furfuracrylsäure** $C_7H_6O_3$, Schmp. 141⁰, entsteht auch aus *Furfuralmalonsäure*, dem Condensationsproduct von Furfurol und Malonester (B. **24**, 143; **27**, 283); ähnlich wie Zimmtsäure (S. 271) tritt die Furfuracrylsäure in einer *allotropen Modification* (B. **28**, 129) auf. Durch Ringspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure (I, 487) übergeführt, durch Natriumamalgam zu **Furfurpropionsäure** (1) $C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$, Schmp. 51⁰, reducirt, die durch Bromwasser unter Sprengung des Furfuranrings in *Furonalde-*

hyd (2) übergeht, der schrittweise in Furonsäure (3), Hydrofuronsäure (4) oder Acetondiessigsäure und (I, 487) Pimelinsäure (5) übergeführt werden kann:



Diese Ueberführung von Furfurol in n-Pimelinsäure beweist die α-Stellung der Aldehydgruppe.

Aus Furfurol und Buttersäure entsteht **Furfurangelicasäure** $C_4H_3O.CH:C.(CH_2.CH_3).COOH$, Schmp. 88°, welche mit Natriumamalgam **Furfurvaleriansäure** liefert. Mit Laevulinsäure condensirt sich Furfurol, je nachdem in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gearbeitet wird (vgl. S. 284), zu δ- oder β-**Furfurallaevulinsäure** $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.COOH$ oder $C_4H_3O.CH:C(COCH_3).CH_2.COOH$; letztere geht leicht unter *Benzolringbildung* in Acetooxycumaron über (S. 460).

5) Durch wässeriges Ammoniak wird Furfurol in das dem Hydrobenzamid (S. 174) analoge **Furfuramid** $(C_5H_4O)_3N_2$ Schmp. 117°, übergeführt, das beim Kochen mit Wasser wieder in Furfurol und NH_3 zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, Schmp. 116° (vgl. Glyoxaline).

α-**Methylfurfurol** $C_4H_2(CH_3)O.CHO$, Sdep. 184—186°, findet sich neben Furfurol im Holzöl (B. 22, 608), ist ausserdem im sog. *Fucusol*, das durch Destillation von Varec mit Schwefelsäure gebildet wird, enthalten. Weiter entsteht es durch Destillation von Rhamnose (I, 515) mit Schwefelsäure, ähnlich wie Furfurol aus Arabinose (B. 22, R. 752).

Carbonsäuren des Furfurans: α-**Furfurancarbonsäure, Brenzschleimsäure** $C_4H_3O.COOH$, Schmp. 134° unter Sublimation, entsteht aus Furfurol durch Oxydation mit Ag_2O oder durch alkoholische Kalilösung (S. 446) und bei der Destillation von Schleimsäure oder Isozuckersäure (vgl. S. 444), enthält daher das Carboxyl in α-Stellung.

Geschichte. Als Product der Destillation der Schleimsäure wurde die Brenzschleimsäure schon 1780 von Scheele beobachtet; Pelouze 1834 ermittelte ihre Zusammensetzung, die Constitutionsformel wurde von v. Baeyer aufgestellt.

Aethylester $C_4H_3O.COOC_2H_5$, Schmp. 34°, Sdep. 210°, Chlorid $C_4H_3O.COCl$, Sdep. 170°, das Amid $C_4H_3O.CONH_2$ bildet mit PCl_5 Furfuronitril $C_4H_3O.CN$, das auch aus Furfuraldoxim (S. 446) durch H_2O-Abspaltung entsteht.

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid $C_4H_3Br_4O.COOH$, das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser entsteht Fumarsäure; mit Ueberschuss von Brom- oder Chlorwasser entstehen Mucobrom- oder Mucochlorsäure (I, 359). Durch Erhitzen des Tetrabromides oder Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessig entsteht α-**Brombrenzschleimsäure** $C_4H_2BrO.COOH$, Schmp. 184° (B. 19, R. 241). β-**Brombrenzschleimsäure**, Schmp. 129°, wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. 17, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.

Nitrobrenzschleimsäure $C_4H_2(NO_2)O.COOH$, Schmp. 183°, entsteht durch Nitriren von Furfurandicarbonsäure und durch Oxydation von *Nitrofurfurannitroaethylen* $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$ (B. 18, 1362).

α,α-Furfurandicarbonsäure, Dehydroschleimsäure $C_4H_2O.(COOH)_2$ entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit Salzsäure auf 100°, ist schwer löslich in Wasser und zerfällt bei Erhitzen in CO_2 und Brenzschleimsäure.

Homologe Furfurancarbornsäuren entstehen synthetisch aus γ-Diketoncarbonsäureestern durch H_2O-Abspaltung.

Methylbrenzschleimsäure $C_4H_2(CH_3)O.COOH$, Schmp. 109°, aus Methylfurfurol (B. 22, 608), wird durch Bromwasser zu Acetylacrylsäure (I, 376) gespalten (B. 23, 452).

Uvinsäure, α,α-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure, Pyrotritarsäure $C_4H(CH_3)_2O.COOH$, Schmp. 135°, entsteht 1) aus Acetonylacetessigester $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2R).COCH_3$ (I, 471), 2) aus Carbopyrotritar- und Methronsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung, 3) durch trockene Destillation von Weinsäure, 4) aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Natriumacetat (neben Uvitinsäure vgl. S. 236). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° wird sie in CO_2 und Acetonylaceton (I, 317), beim raschen Erhitzen für sich in CO_2 und Dimethylfurfuran (S. 445) gespalten. Isomer mit Pyrotritarsäure ist die **α,β₁-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure,** Schmp. 122°, welche aus Bromisodehydracetsäure gewonnen wird (B. 26, 755):

```
CH3.C—O————CO                  CH3.C—O—CH
    ||      |        ———→          ||   ||
COOH.C—C(CH3)=CBr              COOH.C————C(CH3)
Bromisodehydracetsäure      Dimethylfurfurancarbonsäure
```

(vgl. die Bildung von Cumaronen aus Cumarindibromiden S. 460).

α,α₁-Methylphenylfurfuran-β-carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)O.COOH$, Schmp. 181°, aus Acetophenonacetessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2R)CO.CH_3$ (B. 17, 2764), zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylphenylfurfuran. **α,α₁-Dimethylfurfuran-β,β₁-dicarbonsäure, Carbopyrotritarsäure** $C_4(CH_3)_2O.(COOH)_2$, Schmp. 261°, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (Knorr, B. 17, 2864; 22, 146; über Isocarbopyrotritarsäure vgl. B. 27, 1158). Die Carbopyrotritarsäure zersetzt sich bei höherer Temperatur in CO_2 und Pyrotritarsäure; isomer mit ihr ist die **Methronsäure** $C_8H_9O_5$, Schmp. 204°, welche entsteht 1) aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natron (B. 18, 3410) in analoger Weise giebt Acetessigester und Brenzweinsäure Methylmethronsäure; 2) durch Condensation von Acetessigester mit Glyoxal neben der CO_2 ärmeren Sylvanessigsäure (B. 21, R. 636). Auf Grund der letzteren Bildungsweise und wegen ihres Ueberganges in Pyrotritarsäure hat man der Methronsäure die Formel einer *Methylfurfuranessigcarbonsäure* $C_4H(CH_3)(CH_2.COOH)O.COOH$ beigelegt (B. 22, 152). Ueber eine andere Auffassung ihrer Constitution vgl. A. 250, 166.

Hydrofurfurane: Nur wenige Hydrofurfuranderivate sind durch Reduction von Furfuranen erhalten worden, z. B. Tetrahydro-α,α₁-methylphenylfurfuran $C_4H_6(CH_3)(C_6H_5)O$, Sdep. 230°, aus Methylphenylfurfuran (S. 445), Tetrahydrodiphenyfurfuran (B. 23, R. 744) u. a.

Synthetisch durch Reduction von Erythrit entsteht **Dihydrofurfuran** C_4H_6O, Sdep. 67°, welches durch PCl_5 in Furfuran übergeführt wird (Bull. soc. chim. 35, 418). **α-Methyldihydrofurfuran** $C_4H_5(CH_3)O$ entsteht aus Acetopropylalkohol (I, 312 u. B. 22, 1196).

Tetrahydrofurfurane sind das Tetramethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ |\\ CH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>O$

und dessen Homologen (I, 295), Keto- und Diketotetrahydrofurfurane die γ-Lactone wie Butyrolacton $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O$ (I, 340) und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > O$ (I, 438) u. a. m.

2. Thiophengruppe[1]).

Das Thiophen C_4H_4S, seiner Constitution nach ein Analogon des Furfurans C_4H_4O, zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine der drei Acetylengruppen -CH:CH- durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersetzung der 4 C-Atome im Thiophen durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Vermengen mit wenig Isatin und conc. SO_4H_2 eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sog. *Indopheninreaktion*, zu geben (B. **16**, 1473).

Geschichte: Das Thiophen sowie die methylirten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaction für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete V. Meyer an einem aus Benzoësäure dargestellten Benzolpräparat das Ausbleiben dieser Reaction, sowie das dieselbe durch eine schwefelhaltige Beimengung des technischen Benzols hervorgerufen wird. Dies führte zu Entdeckung des Thiophens, dessen Constitution und nahe Beziehungen zum Furfuran und Pyrrol von demselben Forscher erkannt wurden. Ein schon längst entdecktes Thiophenderivat ist das Thionessal (Laurent, 1841), das indessen erst 1891 von Baumann und Fromm als Tetraphenylthiophen aufgefasst wurde.

Synthetische Bildungsweisen von Thiophenderivaten aus γ-Dicarbonylverbindungen sind bereits I, 318 und S. 444 besprochen worden. Hervorgehoben sei die leichte Umwandlung von γ-Ketonsäuren mit P_2S_5 in Oxythiophene; mit P_2S_3 entstehen durch Reduction der primären Oxythiophene, Thiophene (B. **19**, 551; **23**, 1495):

$$\begin{matrix} CH_2-CO.CH_3 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C.CH_3 \\ | \quad > O \\ CH{=}C.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C.CH_3 \\ | \quad > S \\ CH{=}CH \end{matrix}$$

Laevulinsäure — 1,4-Oxythiotolen — 1- oder α-Thiotolen.

Thiophen C_4H_4S, Sdep. 84°, sp. G. 1,062 (23°) findet sich im Steinkohlentheer, ebenso wie die Methylthiophene und zwar sind die einzelnen Thiophene, da sie dieselben Siedepunkte besitzen (S. 450) in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen, gegen 0,6 pct., enthalten; das Thiophen im Benzol, Methylthiophene im Xylol u. s. w. In reichlicher Menge entsteht das Thiophen durch Erhitzen eines Gemenges von bernsteinsaurem Natrium und Phosphortrisulfid (Volhard und Erdmann, B. 18, 454):

[1]) V. Meyer: die Thiophengruppe 1888).

$$\begin{array}{l} CH_2—COONa \\ | \\ CH_2—COONa \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{array} \!\!> S.$$

Auch andere Körper wie Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd geben beim Erhitzen mit Phosphorsulfiden Thiophen; es entsteht ferner beim Leiten von Schwefelaethyl durch glühende Röhren, Leuchtgas über Pyrit (FeS_2) Acetylen oder Aethylen über siedenden Schwefel u. a. m. Aus dem technischen Benzol wird Thiophen durch Ausschütteln mit wenig conc. SO_4H_2 (4—10 pct) gewonnen (B. **17**, 792).

Thiophen ist eine farblose benzolähnlich riechende Flüssigkeit. In einer Mischung fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht verändert. Mit SO_4H_2 und Isatin gemengt giebt es eine dunkelblaue Färbung, ebenso mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer, B. **19**, 673).

Bemerkenswerth ist, dass das Thiophen, welches man seiner Formel nach als cyclisches ungesättigtes Alkylsulfid auffassen kann, nicht die Additionsfähigkeit normaler Alkylsulfide für Jodmethyl, Sauerstoff u. s. w. (vgl. I, 149) zeigt. Durch Erhitzen mit Piperidin auf 200° wird das Thiophen unter Abspaltung des Schwefels in eine Base übergeführt, die durch Reduction *Tetramethylendipiperidin* $C_5H_{10}N(CH_2)_4NC_5H_{10}$ liefert (B. **28**, 2217).

Um einen Ueberblick über die weitgehende Analogie zu geben, welche zwischen den Körpern der *Thiophen*reihe und denen der *Benzol*reihe besteht, sind in der folgenden Tabelle die Siede- oder Schmelzpunkte einer Reihe von Vertretern beider Gruppen zusammengestellt, von denen die Benzolabkömmlinge früher, die Thiophenabkömmlinge im Nachfolgenden beschrieben sind:

Benzolreihe	Sdep.	*Thiophenreihe*	Sdep.
Benzol (S. 30)	80,5°	Thiophen	84°
Toluol (S. 36)	110,3°	Thiotolen	113°
p-Xylol (S. 36)	138°	1,4-Thioxen	135°
Isopropylbenzol (S. 37)	153°	Isopropylthiophen	154°
Diphenyl (S. 331)	254°	Dithiënyl	266°
Diphenylmethan (S. 338)	261°	Dithiënylmethan	267°
Chlorbenzol (S. 43)	132°	α-Chlorthiophen	130°
p-Dichlorbenzol (S. 43)	172°	Dichlorthiophen	170°
Brombenzol (S. 43)	155°	α-Bromthiophen	150°
Tetrabrombenzol (S. 43)	329°	Tetrabromthiophen	326°
p-Dinitrobenzol (S. 50)	299°	Dinitrothiophen	290°
Benzoësäure (S. 183)	250°	α-Thiophencarbonsäure	260°
Benzonitril (S. 193)	191°	Thiophennitril	190°
Acetophenon (S. 178)	202°	Acetothiënon	213°
Benzophenon (S. 341)	307°	Thiënon	326°
Zimmtsäure (S. 270) Schmp.	133°	Thiënylacrylsäure Schmp.	138°

1. Homologe Thiophene. Homologe Thiophene entstehen ausser auf synthetischem Wege aus γ-Dicarbonylverbindungen nach Methoden ganz ähnlicher Art aus Thiophen, wie die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Benzol gebildet werden, so aus Jodthiophen und Jodalkyl mittelst Natrium, Thiophen mit Alkylbromiden und Al_2Cl_6 u. a. m. Das Verhalten der Thiophenhomologen bei der Oxydation u. s. w. entspricht demjenigen der Benzolhomologen.

α-**Methylthiophen**, α-**Thiotolen**, aus Jodthiophen und Jodmethyl mit Natrium, giebt bei der Oxydation α-Thiophencarbonsäure. β-**Methylthiophen**, β-**Thiotolen**, aus brenzweinsaurem Natron und P_2S_3. Beide Thiotolene sind Begleiter des Steinkohlentheertoluols. Ebenso findet sich von den **Dimethylthiophenen** oder **Thioxenen*** die 1,4-Verbindung (B. **28**, 1807) im rohen Xylol. 1,2-**Dimethylthiophen**, Sdep. 136°. 1,3-**Dimethylthiophen**, Sdep. 138°. 2,3-**Dimethylthiophen**, Sdep. 145°. **Isopropylthiophen** Sdep. 154° entsteht aus Thiophen und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid.

α-**Phenylthiophen**, Schmp. 41°, aus Benzoylpropionsäure (B. **19**, 3140), α,α_1-**Diphenylthiophen**, Schmp. 153°, entsteht aus Diphenacyl mit P_2S_5 oder aus Styrol oder Zimmtsäure mit Schwefel (B. **28**, 890) neben α,β_1-**Diphenylthiophen**, Schmp. 119°, **Tetraphenylthiophen**, **Thionessal** $C_4(C_6H_5)_4S$, Schmp. 184°, aus Thiobenzaldehyd durch Erhitzen, ferner aus Stilben und Schwefel (A. **38**, 320; B. **24**, 3310), ähnlich wie Thiophen aus Aethylen und Schwefel (s. o.).

Dithiënyl $C_4H_3S.C_4H_3S$, Schmp. 83°, Sdep. 266°, wird wie Diphenyl beim Leiten von Thiophendampf durch glühende Röhren gewonnen. Ein isomeres α,α-**Dithiënyl**, Schmp. 33°, ist aus Thiophen durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus α-Jodthiophen mit Silber (B. **27**, 2919; **28**, 2385) erhalten worden. **Dithiënylmethan** $(C_4H_3S)_2CH_2$, Schmp. 43°, Sdep. 267°, wird aus Thiophen und Methylal, **Thiënyldiphenylmethan** $(C_4H_3S).CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 63°, Sdep. 335°, aus Thiophen und Benzhydrol dargestellt.

2. Halogenderivate: Chlor und Brom wirken auf Thiophene schon in der Kälte und zwar viel energischer als auf die Benzole ein, ebenso Jod bei Gegenwart von HgO. Alle Halogene treten zunächst in die α-Stellung. Die Eigenschaften der Halogenthiophene sind im Allgemeinen denen der Halogenbenzole ähnlich. Durch Oxydation gebromter Thiophene mit stark abgekühlter conc. Salpetersäure entstehen unter Ringspaltung: Dibrommaleïnsäure, Bromcitraconsäure, Dibromacetylacrylsäure u. s. w. (B. **24**, 74, 1347).

α-**Chlorthiophen** C_4H_3ClS, Sdep. 130°. **Dichlorthiophen** $C_4H_2Cl_2S$, Sdep. 170°. **Tetrachlorthiophen** C_4Cl_4S, Schmp. 36°, Sdep. 220—240°. α-**Bromthiophen**, Sdep. 150°. α,α_1-**Dibromthiophen**, Sdep. 211°, die Bildung des letzteren kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol mittelst Brom dienen (B. **18**, 1490). **Tribromthiophen**, Schmp. 29°, Sdep. 260°. **Tetrabromthiophen** C_4Br_4S, Schmp. 112°, Sdep. 326°, bildet sich auch durch energische Bromirung substituirter Thiophene unter Verdrängung der Substituenten (B. **26**, 2457). α-**Jodthiophen** C_4H_3JS, Sdep. 182°.

3. Nitroderivate: Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure verläuft ebenfalls sehr energisch, so dass es zur Mässigung der Reaction nöthig ist, mit Thiophendampf beladene Luft in rauchende Salpetersäure zu leiten, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (B. **17**, 2648).

Nitrothiophen $C_4H_3(NO_2)S$, Schmp. 44°, Sdep. 225°. **Dinitrothiophen** $C_4H_2(NO_2)_2S$, Schmp. 52°, Sdep. 290°; die alkalische Lösung des letzteren wird durch Kalilauge dunkelroth gefärbt, die gleiche Färbung beim technischen Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (B. **17**, 2778).

4. Amidoderivate: Die Reduction der Nitrothiophene findet weit schwieriger statt, als die der Nitrobenzole. Nitrothiophen wird durch Einwirkung von Zink und HCl auf die verdünnte alkoholische Lösung (B. **18**, 1490) in

Amidothiophen, **Thiophenin** $C_4H_3(NH_2)S$ übergeführt, ein hellgelbes an der Luft verharzendes Oel; sein HCl-Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Es

lässt sich nicht diazotiren. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophenin gemischte Azofarbstoffe, wie $C_6H_5N{:}N.C_4H_2S.NH_2$ (B. **18**, 2316).

5. Sulfosäuren: Thiophensulfosäuren entstehen wie Benzolsulfosäuren aus Thiophen und Schwefelsäure, jedoch muss die Einwirkung durch Verdünnen des Thiophens mit Petroläther, Benzol (S. 450) oder dergl. gemässigt werden. Ferner werden Thiophensulfosäuren aus Thiënylketonen durch Verdrängung der Ketongruppen durch Sulforeste gewonnen (B. **19**, 674, 1620, 2623).

6. Oxythiophene: Oxythiophen ist nicht bekannt. **α-Oxy-α_1-methylthiophen, Oxythiotolen** $C_4H_2(CH_3)(OH)S$ entsteht synthetisch aus Laevulinsäure (S. 449). **α-Thiënylsulfhydrat** $C_4H_3(SH)S$, Sdep. 166°, wird durch Reduction des α-Thiophensulfosäurechlorides $C_4H_3S.SO_2Cl$ gewonnen und findet sich im Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure und P_2S_5.

7. Aldehyde und Ketone: **α-Thiophenaldehyd** $C_4H_3S.CHO$, Sdep. 198°, entsteht durch Erhitzen von Thiënylglyoxylsäure (s. u.); über Thiophenaldoxime s. B. **24**, 47; **25**, 2588. Schon durch den Sauerstoff der Luft giebt der Aldehyd: α-Thiophencarbonsäure; mit wässeriger Kalilauge entsteht, wie beim Benzaldehyd und Furfurol, die Säure und der Alkohol: $2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2(OH)$; der α-Thiophenalkohol, Sdep. 207°, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich der Thiophenaldehyd zu Thiënylacrylsäure $C_4H_3S.CH{:}CH.COOH$, Schmp. 118°, welche der Zimmtsäure entspricht.

Ketonderivate des Thiophens entstehen sehr leicht aus Säurechloriden und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid: **α-Thiënylmethylketon**, *Acetothiënon* $C_4H_3S.COCH_3$, Sdep. 213°, bildet durch Oxydation mit Chamäleon zunächst **Thiënylglyoxylsäure** $C_4H_3S.CO.COOH$, Schmp. 91°, dann α-Thiophencarbonsäure. Ueber Condensationsproducte des Acetothiënons mit Oxalester vgl. B. **24**, 232, R. 627, 952. **Dithiënylketon**, *Thiënon* $CO(C_4H_3S)_2$, Schmp. 88°, Sdep. 326°, entsteht aus Thiophen und $COCl_2$, **Thiënylphenylketon** $C_4H_3S.CO.C_6H_5$, Schmp. 55°, Sdep. 360°, aus Thiophen, Benzoylchlorid und Al_2Cl_6. Ueber bromirte Thiophenketone s. B. **28**, 1804.

8. Thiophencarbonsäuren: Die Carbonsäuren des Thiophens werden wie die Benzolcarbonsäuren gewonnen: 1) durch Oxydation der Alkylthiophene mit alkalischem Chamäleon. Dabei entsteht aus α-Aethylthiophen zunächst Thiënylglyoxylsäure (s. o.), welche weiter zur Thiophencarbonsäure oxydirt wird; 2) aus Jod-(Brom-)thiophenen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, oder aus Thiophen mit Chlorkohlensäureester oder Harnstoffchlorid und Al_2Cl_6.

α-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S.COOH$, Schmp. 126°, Sdep. 260°, entsteht auch beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (vgl. S. **444**). Ihr Nitril $C_4H_3S.CN$ entsteht durch Destillation von α-Thiophensulfosäure mit CNK oder aus Thiophenaldoxim (s. o.) durch Wasserabspaltung (B. **25**, 1311). **β-Thiophencarbonsäure**, Schmp. 136°, aus β-Methylthiophen. **1,2-Thiophendicarbonsäure** $C_4H_2S(COOH)_2$, Schmp. 260° u. Zers., bildet ähnlich der Phtalsäure mit Resorcin ein *Fluoresceïn*. **1,3-Säure**, Schmp. 118°; **1,4-Säure** sublimirt bei 300° und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam: **1,4-Tetrahydrothiophendicarbonsäure** $C_4H_6S.(COOH)_2$, Schmp. 162°, welche ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen reducirt, beim Erhitzen mit

conc. SO_4H_2 CO abspaltet unter Verkohlung der Thiophensäure und sich ganz ähnlich den Hydrophtalsäuren (S. 299) verhält (B. **19**, 3274).

3. Selenophen: Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten. Das **Selenophen** $\begin{array}{l}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{array}\!\!>\!Se$ selber ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden; es entsteht wahrscheinlich beim Durchleiten von Selenaethyl durch glühende Röhren (B. **18**, 1772). α,α_1-**Dimethylselenophen, Selenoxen** $C_4H_2(CH_3)_2Se$, Sdep. 153—155°, entsteht aus Acetonylaceton mit Phosphorselenid (B. **18**, 2255); es wird durch Isatin und SO_4H_2 carminroth gefärbt und giebt auch die Laubenheimer'sche Reaction (S. 450).

4. Pyrrolgruppe[1].

Im Pyrrol C_4H_5N ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwerthige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin, und besitzt, ebenso wie seine Derivate einen, indessen nur schwach ausgeprägten basischen Charakter, indem es sich in verdünnten Säuren auflöst. Andrerseits zeigen die Pyrrolkörper in ihrem Verhalten vielfach Aehnlichkeit mit den Phenolen, der Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Kalium ersetzen. Auffallend ist die grosse Reaktionsfähigkeit der Methinwasserstoffe im Pyrrol, welche mit gleicher und theilweise noch grösserer Leichtigkeit wie der Imidwasserstoff durch die verschiedensten Gruppen und Atome vertreten werden können. Die Constitution des Pyrrols, sowie seine Beziehungen zum Furfuran und Thiophen ergeben sich (S. 444), aus den synthetischen Bildungsweisen aus γ-Dicarbonylverbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist die Umkehrung dieser Synthesen: die Spaltung des Pyrrolringes durch Einwirkung von Hydroxylamin, wobei Dioxime gebildet werden. So entsteht aus Pyrrol Succindialdoxim (I, 321) (B. **22**. 1968):

$$\begin{array}{l}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{array}\!\!>\!NH + 2H_2N.OH = \begin{array}{l}CH_2.CH{:}N.OH\\ |\\ CH_2.CH{:}N.OH\end{array} + NH_3.$$

Gleicherweise reagiren die homologen Pyrrole, wie α-Methylpyrrol, β-Isopropylpyrrol u. a. Man kann diese Spaltung zur Bestimmung der Stellung der Substituenten in den homologen Pyrrolen benutzen, indem die α-Alkylpyrrole Oxime von Ketonen geben, die β-substituirten dagegen Aldoxime, welche leicht in zweibasische Säuren übergeführt werden können (B. **24**. R. 649, 830).

Die Stellung der Substituenten in den Pyrrolabkömmlingen wird ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen folgendermassen bezeichnet.

$$\begin{array}{l}\;\;2\quad\;\;1\\ HC{=}CH\;\;n\\ |\\ HC{=}CH\\ \;\;3\quad\;\;4\end{array}\!\!>\!NH \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}\;\;\beta\quad\;\;\alpha\\ HC{=}CH\;\;n\\ |\\ HC{=}CH\\ \;\;\beta_1\quad\;\alpha_1\end{array}\!\!>\!NH;$$

[1]) Ciamician: Il Pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888.

Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden demnach als *n-* (*oder N-*)*Derivate*, von den *C-Derivaten* unterschieden.

Pyrrol, Sdep. 131°, spec. Gew. 0,9752 (12,5° C.), hat seinen Namen erhalten, wegen der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerroth (πυῤῥός) zu färben.

Es ist zuerst im Steinkohlentheer und im Knochentheer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858.)

Der von stark basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) befreite Theil des *Knochenöls* besteht aus Nitrilen von Fettsäuren, die durch Verseifen mit Kali abgetrennt werden, ferner aus Benzolkohlenwasserstoffen und Pyrrol mit seinen Homologen. Das Pyrrol wird aus dem bei 115—130° siedenden Theil des Oels durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgeschieden. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

Synthetisch entsteht das Pyrrol 1) aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure (I, 546, 547) beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200° unter Glycerinzusatz; 2) beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren: $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$; 3) aus verschiedenen Säureimiden und Lactamen, die man auch als Ketoderivate hydrirter Pyrrole betrachten kann (s. S. 459). So wird Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub (oder Natrium) zu Pyrrol reducirt:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \!>\! NH \xrightarrow{H} \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} \!>\! NH.$$

Succinimid und Dichlormaleïnimid geben beim Erhitzen mit PCl_5 perchlorirte Producte, welche bei der Reduction Tetrachlorpyrrol liefern, das sich über Tetrajodpyrrol (S. 456) in Pyrrol überführen lässt:

$$\underset{\text{Dichlormaleïn-imid}}{\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix} \!>\! NH} \xrightarrow{PCl_5} \left[\begin{matrix} \rightarrow C_4Cl_5N \xrightarrow{H} \\ \text{Pentachlorpyrrol (I, 454)} \\ \rightarrow \underset{\text{Heptachlorid}}{C_4Cl_7N} \xrightarrow{H} \end{matrix}\right] \rightarrow \underset{\text{Tetrachlor-pyrrol}}{\begin{matrix} CCl=CCl \\ \cdot \\ CCl=CCl \end{matrix} \!>\! NH} \rightarrow \underset{\text{Jodol}}{\begin{matrix} CJ=CJ \\ \cdot \\ CJ=CJ \end{matrix} \!>\! NH} \rightarrow \underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix} CH=CH \\ \cdot \\ CH=CH \end{matrix} \!>\! NH}$$

Pyroglutaminsäure (I, 480) giebt beim Erhitzen Pyrrol:

$$\underset{\text{Pyroglutaminsäure.}}{\begin{matrix} CH_2-CH-CO_2H \\ \cdot \\ CH_2-CO \end{matrix} \!>\! NH} \longrightarrow \begin{matrix} CH=CH \\ \cdot \\ CH=CH \end{matrix} \!>\! NH$$

Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 444) (B. **17**, 142, 1034; **19**, 106) Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die sich in verdünnten Säuren langsam auflöst, durch starke Säuren aber sehr schnell verharzt wird. Die Lösungen in verdünnten Säuren lassen beim Erwärmen unter NH_3-Entwickelung ein amorphes rothes Pulver von wechselnder Zusammensetzung fallen, das sog. **Pyrrolroth**. Die verharzende Wirkung von Säuren auf die Pyrrole beruht wahrscheinlich auf Polymerisationsvorgängen (B. **26**, 1711). Aus der ätherischen Lösung von Pyrrol fällt nämlich trockene Salzsäure: $(C_4H_5N)_3HCl$, welches als das Salz eines polymeren Tripyrrols $(C_4H_5N)_3$ betrachtet werden muss. Krystallinisches **Tripyrrol** gewinnt man durch Ausäthern der mit Ammoniak neutralisirten

Lösungen von Pyrrol in verdünnter wässeriger Salzsäure. Beim Stehen polymerisirt sich das Tripyrrol weiter, beim Erhitzen aber zerfällt es in NH_3, Indol und Pyrrol nach folgender Gleichung (B. 27, 476):

```
CH—CH—CH—CH—CH—CH     CH=CH—C—CH     CH—CH
||  |   |   |   |  ||  =  |      || ||  +  ||  ||  + NH₃.
CH  CH—CH  CH—CH  CH     CH=CH—C  CH     CH  CH
 \ /     \ /     \ /            \ /       \ /
 NH      NH      NH             NH        NH
```

Vgl. auch den analogen Zerfall der polymeren Alkylpyrrole in alkylirte Indole (S. 456).

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Uebergang vom Pyrrolring zum Pyridinring (s. d.). Durch Erhitzen von Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform entsteht *β-Chlorpyridin*:

```
CH=CH\                CH==CCl—CH
|     >NK + CHCl₃ ==  |         ||  + KCl + HCl.
CH=CH/                CH==CH—N
```

Ebenso giebt Bromoform: β-Brompyridin, Methylenchlorid: Pyridin u. s. w. Die homologen Alkylpyrrole geben beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur ebenfalls Pyridinderivate.

N-Derivate des Pyrrols: Metallisches Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf zu

Pyrrolkalium C_4H_4NK = CH=CH / CH=CH >NK, das sich als krystallinische Masse abscheidet; es kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem KOH erhalten werden; durch Wasser wird es in KOH und Pyrrol dissociirt. Natrium wirkt nicht wie Kalium.

Aus Pyrrolkalium entstehen eine Reihe von N-Derivaten des Pyrrols, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen in C-Derivate umgewandelt werden, ähnlich wie aus alkylirten Anilinen, homologe Aniline entstehen.

1) Mit Jodalkylen: **n-Alkylpyrrole** C_4H_4:NR, welche direct erhalten werden, wenn man in die Pyrrolsynthesen (S. 444) statt Ammoniak primäre Amine einführt, so durch Destillation von schleimsauren Alkylaminen u. a. m. **n-Methylpyrrol**, Sdep. 113°, **n-Aethylpyrrol**, Sdep. 131°, **n-Isoamylpyrrol**, Sdep. 180—184°. **n-Phenylpyrrol**, Schmp. 62°, aus schleimsaurem Anilin. **n;β-Pyridylpyrrol** $C_4H_4N.C_5H_4N$, Sdep. 251°, aus schleimsaurem β-Amidopyridin (B. 28, 1907).

2) Mit Acetylchlorid: **n-Acetylpyrrol** C_4H_4:N.$COCH_3$, Oel, Sdep. 178°; wird neben Pyrrylmethylketon (S. 457) auch aus Pyrrol und Essigsäureanhydrid erhalten.

3) Mit Phosgen: **n-Carbonylpyrrol** $(C_4H_4N)_2CO$. Schmp. 63°, Sdep. 238°, welches durch Erhitzen in das isomere Dipyrrylketon $CO(C_4H_3:NH)_2$ umgewandelt wird.

4) Mit Chlorkohlensäureester: **n-Pyrrolcarbonsäureester** C_4H_4:N.$CO_2C_2H_5$, Sdep. 180°, der mit NH_3 **Pyrrolcarbamid** C_4H_4:N.CO.NH_2 giebt.

5) Mit Chlorcyan: **n-Cyanpyrrol** C_4H_4N.CN, das sich leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

C-Derivate des Pyrrols: 1. C-Alkylpyrrole, homologe Pyrrole finden sich im Knochenöl; synthetisch entstehen sie a) aus Pyrrol und Alkoholen beim Leiten der Dämpfe über Zinkstaub;

b) aus Pyrrol oder Pyrrolkalium beim Erhitzen mit Jodalkylen; dabei werden zunächst entstehende n-Alkylpyrrole in c-Alkylpyrrole umgelagert (s. o.); c) durch CO_2-Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 458); d) durch direkte Synthese aus γ-Diketonen wie Acetonylaceton u. a. (vgl. S. 444) mit NH_3.

Verhalten: Beim Schmelzen mit Kali geben die C-Alkylpyrrole die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren. Durch Säuren werden sie, wie das Pyrrol selbst, leicht verharzt. Aus den ätherischen Lösungen von mono- und α,β-Dialkylpyrolen fällt gasförmige HCl Verbindungen wie: $[C_4H_3(CH_3).NH]_2HCl$, $[C_4H_2(CH_3)_2NH]_2HCl$; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter NH_3-Abspaltung in Alkylindole übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter Annahme einer ähnlichen Structur für polymere Alkylpyrrole, wie oben für das Tripyrrol (S. 455) folgendermassen (B. **24**, 2562, **26**, 1711).

```
CH3C—CH—HC—CCH3              CH3C═CH—C—CCH3
 ||   |   |   ||        =      |     ||  ||      + NH3
CH3C  CH—HC  CCH3            CH3C═CH—C  CCH3
   \ /      \ /                         \ /
   NH        NH                          NH
Tetramethyldipyrrol          Tetramethylindol.
```

α-**Methylpyrrol**, Sdep. 148°, β-**Methylpyrrol**, Sdep. 143°, α,β-**Dimethylpyrrol**, Sdep. 165°, sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden; α,α_1-**Dimethylpyrol**, Sdep. 165°, und α,β_1-**Dimethylpyrrol**, Sdep. 160°, aus ihren Dicarbonsäuren (S. 458). α-**Aethylpyrrol**; Sdep. 165°, und α-**Isopropylpyrrol**, Sdep. 175°, entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bez. Aceton mit Chlorzink auf Pyrrol, α-**Phenylpyrrol**, Schmp. 129°, Sdep. 272°, entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 455) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. **28**, 1905). α,α_1-**Methylphenylpyrrol**, Schmp. 101°.

Tetraphenylpyrrol, Schmp. 211°, aus Bidesyl (S. 378) mit NH_3 (B. **22**, 553). α,β-**Pyridylpyrrol**, Schmp. 72°, entsteht durch Umlagerung von n,β-Pyridylpyrrol; das Jodmethylat seines n-Methylderivats scheint identisch zu sein mit dem aus Nicotin (s. d.) gewonnenen Nicotyrinjodmethylat (B. **28**, 1912).

2. Halogensubstitutionsproducte: Halogene wirken sehr energisch auf die Pyrrolkörper ein. Man muss, um Verharzung zu vermeiden, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Auch dann werden meist sämmtliche verfügbaren H-Atome des Pyrrolkerns sofort ersetzt. Chlor und Brom in alkalischer Lösung oxydiren zugleich das Pyrrol und führen es in Dichlor- bez. Dibrommaleïnimid über (S. 444).

Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH, Schmp. 110° u. Z., entsteht auch durch Reduction der Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Succinimid und Dichlormaleïnimid, des sog. Pentachlorpyrrols C_4Cl_5N und des Heptachlorids: C_4Cl_7N (I, 445). Es zersetzt sich sehr bald freiwillig und lässt sich nicht direct durch Rückwärtssubstitution in Pyrrol verwandeln; JK führt es über (B. **19**, 3027) in:

Jodol, **Tetrajodpyrrol**, $C_4J_4.NH$, Schmp. 140° u. Z., welches in gelbbraunen Prismen krystallisirt. Jodol wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali; es ist geruchlos und wird zufolge seiner dem Jodoform ähnlichen Wirkung als ***Antisepticum*** angewendet (B. **20**, R. 220).

Tetrachlor-n-phenylpyrrol $C_4Cl_4.NC_6H_5$ entsteht aus Succinanil mit PCl_5 (I, 454).

3. Nitroderivate: Salpetersäure verharzt Pyrrol und die Alkylpyrrole und oxydirt sie sodann zu Oxalsäure u. s. w. Nitroderivate erhält man nur aus den Pyrrolketonen und Carbonsäuren mit rauchender Salpetersäure z. Th. unter Verdrängung der Seitenketten.

Dinitropyrrol $C_4(NO_2)_2H_2NH$, Schmp. 152°, entsteht aus Pyrrylmethylketon, **Dinitrodibrompyrrol** $C_4Br_2(NO_2)_2NH$, aus Dibrompyrroldicarbonsäure; es zersetzt sich sehr leicht unter NO-Abgabe in Dibrommaleïnimid:

$$\begin{matrix} CBr{=}C.NO_2 \\ | \quad >NH \\ CBr{=}C.NO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CBr{-}CO \\ \| \quad >NH \\ CBr{-}CO \end{matrix} + 2NO$$

4. Pyrrolazoverbindungen: Bei der Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf Pyrrol und die homologen Pyrrole entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazoverbindungen **Azo-** und **Disazo**verbindungen, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse ganz analog sind (B. **19**, 2251) (S. 99):

$(C_4H_3NH).N{:}NC_6H_4$ und $(C_4H_2NH)<\begin{matrix}N{:}N.C_6H_5\\N{:}N.C_6H_5\end{matrix}$

Pyrrolazobenzol — Pyroldisazobenzol

5. Pyrrolketone werden durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 455) erhalten, aus denen sie auch durch intramolekulare Umlagerung entstehen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrylglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrolcarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr charakteristischen Cinnamylketonen, z. B. $C_4H_3NH.COCH{:}CHC_6H_5$.

α-Pyrrylmethylketon $C_4H_3NH.COCH_3$, Schmp. 90°, Sdep. 220°, Oxim, Schmp. 146°; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Keton: **Pyrrylglyoxylsäure** $C_4H_3NH.CO.COOH$, Schmp. 75° u. Z. **Pyrryldimethyldiketon** $C_4H_2NH(COCH_3)_2$, Schmp. 162°, giebt bei der Oxydation **Carbopyrrylglyoxylsäure** $C_4H_2NH(COOH)COCOOH$. **Dipyrrylketon** $CO(C_4H_3NH)_2$, Schmp. 100°, entsteht neben **Pyrroylpyrrol** $C_4H_3NH.CONC_4H_4$, Schmp. 63°, durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 455).

6. Pyrrolcarbonsäuren: Die Pyrrolcarbonsäuren gleichen den Phenolcarbonsäuren (S. 214) und entstehen nach ganz ähnlichen Reaktionen wie diese: 1) durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali; 2) Einwirkung von CO_2 auf Pyrrolkalium: $C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3\,(CO_2K)\,NH$; 3) aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrolcarbonsäuren gewonnen: 4) aus γ-Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das NH_3 kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin ($R = H$, CH_3, OH, NHC_6H_5, CH_2COOH u. s. f.):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5CH{-}COCH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5CH{-}COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_2R} \begin{matrix} CO_2C_2H_5C{=}C{-}CH_3 \\ | \quad >NR \\ CO_2C_2H_5C{=}C{-}CH_3 \end{matrix}$$

Diacetbernsteinsäureester — α,α₁-Dimethyl-β,β₁-dicarbonsäureester.

5) Durch Reduction eines Gemisches von Isonitrosoacetessigester mit Acetessigester (ähnliche Reaktionen: B. **26**, R. 597; **27**, R. 586):

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CO_2RC{=}NOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2CO_2R \\ COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{H} \begin{matrix} CH_3C{-}CCO_2R \\ CO_2RC{-}NH{-}CCH_3 \end{matrix}$$

Isonitrosoacetessigester — Acetessigester — α,β₁-Dimethyl-β,α₁-pyrroldicarbonsäureester.

Beim Erhitzen spalten die Pyrrolcarbonsäuren leicht CO_2 ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

α-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3NH.COOH$, Schmp. 192° u. Z., entsteht in Form ihres Amids, Schmp. 176°, neben Pyrrol bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak. Ein cyclisches Doppelsäureamid (I, 353) der α-Pyrrolcarbonsäure ist das **Pyrocoll** $CO{<}^{NC_4H_3}_{C_4H_3N}{>}CO$, Schmp. 268°, das bei der Destillation von Leim (κόλλα) gebildet wird, und auch beim Erwärmen von α-Pyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird ein Perchlorid des Pyrocolls $(C_4Cl_3NCO)_2$ erhalten, das unter Aufnahme von 8 weiteren Chloratomen in das Chlorid $(C_4Cl_7NCO)_2$ übergeht; letzteres giebt bei der Reduction Tetrachlorpyrrol (S. 456).

β-Pyrrolcarbonsäure, Schmp. 162°, aus β-Methylpyrrol durch schmelzendes Kali.

Methylpyrrolcarbonsäuren $C_4H_2(CH_3)NH.COOH$, α-Säure Schmp. 169°, β-Säure Schmp. 142°. **α,α_1-Dimethylpyrrol-β-carbonsäure** $C_4H(CH_3)_2.NH.COOH$, Schmp. 118°; ihr Ester entsteht aus der entsprechenden Dicarbonestersäure durch CO_2-Abspaltung. **α,α_1-Diphenylpyrrolcarbonsäure** $C_4H(C_6H_5)_2NH.COOH$, Schmp. 261°, aus Phenacylbenzoylessigester $C_6H_5CO.CH(CO_2R).CH_2.CO.C_6H_5$ (S. 379). **α,α_1-Pyrroldicarbonsäure** $C_4H_2NH.(COOH)_2$, aus Carbopyrrylglyoxylsäure (S. 457), zerfällt bei 200° in Kohlendioxyd und Pyrrol. **α,α_1-Dimethyl-β,β_1-pyrroldicarbonsäure** $C_4(CH_3)_2NH(COOH)_2$, aus Diacetbernsteinsäureester, zerfällt bei 251° in $2CO_2$ und α,α_1-Dimethylpyrrol. **α,β_1-Dimethyl-β,α_1-pyrroldicarbonsäure**, aus Acetessigester mit Isonitrosoacetessigester (S. 457), zerfällt bei 197° in $2CO_2$ und α,β_1-Dimethylpyrrol.

Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid entsteht **Pyrrolenphtalid** (B. **19**, 2201), dessen Formel vielleicht der des Pyrocolls analog ist:
$CO{<}^{C_6H_4}_{O}{>}C{<}^{C_4H_3N}_{NC_4H_3}{>}C{<}^{C_6H_4}_{O}{>}CO.$

Hydropyrrolderivate: Bei der Reduktion des Pyrrols entsteht durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrol oder Pyrrolin C_4H_7N (I, 308), durch weitere Addition Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin C_4H_9N. Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die Natur des Pyrrols wesentlich verändert. Während Pyrrol nur eine ganz schwache Base ist, zeigt das Pyrrolin und in noch höherem Grade das Pyrrolidin, die stark basischen Eigenschaften der secundären Amine der Fettreihe.

Pyrrolin $\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vdots \\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}{>}NH$ ist eine in Wasser lösliche ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 91° siedet. Als secundäre Base giebt es mit Säuren beständige Salze, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin $C_4H_6N.NO$, Schmp. 38°, mit Jodmethyl ein Dimethylammoniumjodid $C_4H_6N(CH_3)_2J$ u. s. w. **n-Methylpyrrolin** $C_4H_6N.CH_3$, Sdep. 80°, wird durch Reduction von Methylpyrrol gewonnen.

Pyrrolidin, Tetramethylenimin $\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ | \\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}{>}NH$, sowie dessen Homologe sind bereits im Anschluss an die Fettkörper (cycl. Alkylenimide I, 308) abgehandelt worden. Ausser den dort aufgeführten Bildungsweisen ist hier noch eine zu erwähnen, welche einen Uebergang des sechsgliedrigen Piperidinrings in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins darstellt. Piperidin oder Pentamethylenimin (s. d. u. I, 308) giebt mit Jodalkyl Dimethyl-

piperidiniumjodid, dessen Hydroxyd bei der Destillation in einen Körper mit offener Kette, das *Butallylcarbindimethylamin* übergeht; das HCl-Additionsproduct des letzteren lagert sich leicht um in das Chlormethylat des n,α-Dimethylpyrrolidins:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2OH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CH{=}CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CHCl.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle N(CH_3)_2Cl \\ CH_2-CH(CH_3) \end{array}$$

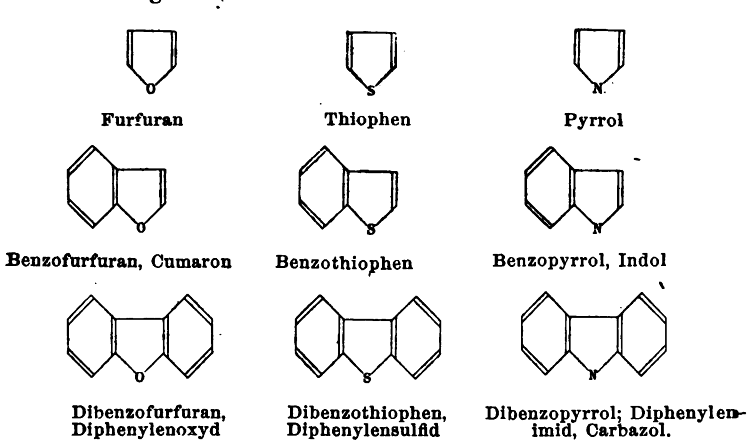
Dimethylpiperidiniumhydroxyd — Butallylcarbindimethylamin — δ-Chloramyldimethylamin — n,α-Dimethylpyrrolidinchlormethylat.

Auch andere, dem Butallylcarbindimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch HCl in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. 264, 310; 278, 1). **n-Methylpyrrolidin** $C_4H_8N.CH_3$, Sdep. 81—83°, ist identisch mit der durch CO_2-Abspaltung aus Hygrinsäure oder n-Methylpyrrolidincarbonsäure erhaltenen Base (B. 28, 578). **α,β-Pyridyl-n-methylpyrrolidin** ist sehr wahrscheinlich das Alkaloïd Nicotin (s. d.).

Ketopyrrolidine oder Pyrrolidone sind die Lactame der γ-Amidosäuren, wie **Butyrolactam, Pyrrolidon** $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\quad \rangle NH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$, welche ebenfalls bereits bei den Fettkörpern beschrieben wurden (Lactame I, 355). Diketopyrrolidine sind die Imide der Bernsteinsäurereihe, wie **Succinimid** $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\quad \rangle NH \\ CH_2-CO \end{array}$ (I, 440). Ein Triketopyrrolidin ist das Anil der Oxalessigsäure: **Xanthoxalanil** $\begin{array}{l} CO-CO \\ | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ CH_2-CO \end{array}$ (B. 24, 1252).

Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe.

Indem je zwei benachbarte C-Atome eines Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrolkerns noch an der Bildung eines Benzol-, Naphtalinkernes u. s. f. theilnehmen entstehen condensirte Kerne, welche zu den einfachen heterocyclischen Ringen in derselben Beziehung stehen wie condensirte Kerne der Naphtalin-, Phenanthren-, Anthracengruppe zum Benzol; vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol leiten sich folgende Reihen von condensirten Kernen ab:

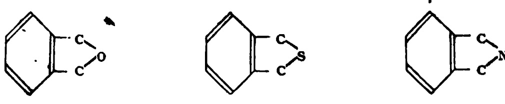


Furfuran — Thiophen — Pyrrol

Benzofurfuran, Cumaron — Benzothiophen — Benzopyrrol, Indol

Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd — Dibenzothiophen, Diphenylensulfid — Dibenzopyrrol; Diphenylenimid, Carbazol.

Für die dicyclischen Kerne sind stellungsisomere Combinationen möglich:



die als Isobenzofurfuran, Isobenzothiophen und Isobenzopyrrol oder Isoïndol bezeichnet werden. Von diesen hypothetischen Stammkernen kann man eine Reihe von Substanzen ableiten, welche im Anschluss an Körper mit offenen Ketten bereits früher besprochen wurden. Auf das Isobenzofurfuran zu beziehen sind: *Tetrachlorxylylenoxyd* (S. 226), *Phtalid* (S. 227), *Phtalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isobenzothiophen: *Xylylensulfid* (S. 226), *Thiophtalid* (S. 228), *Thiophtalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isoïndol: *Xylylenimid* (S. 226), *Phtalidin* (S. 228), *Phtalimid* (S. 234). Auf das Isoïndol ist ferner das aus Phtalazin (s. d.) gewonnene *Methylisoïndol* $C_6H_4<^{CH_2}_{C(CH_3)}>N$ zurückzuführen (B. **26**, 710).

Auch solche condensirte Kerne, in denen zwei heterocyclische Ringe zugleich an der Bildung eines Benzolkerns theilnehmen, sind bekannt, z. B. Benzodifurfuran-, Benzodipyrrolderivate (S. 461).

Als Stammglieder wichtiger Gruppen sind *Cumaron* und vor allem *Indol*, die Muttersubstanz des Indigo, hervorzuheben, welche im Verein mit dem Benzothiophen zunächst abgehandelt werden. Daran schliessen sich die Gruppen der Dibenzoverbindungen: das Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Carbazol.

5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen haben ihren Namen wegen ihrer Entstehung 1) aus Cumarindibromiden oder α-Bromcumarinen (S. 277) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Fittig, A. **216**, 162):

$$C_6H_4<^{CH=CBr}_{O-CO} \xrightarrow{KOH} C_6H_4<^{CH}_{O}>C.COOH \longrightarrow C_6H_4<^{CH(\beta)}_{O}>CH(\alpha)$$

α-Bromcumarin — Cumarilsäure — Cumaron.

In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 280); intermediär entstehen hierbei jedenfalls α-Brom-o-oxyzimmtsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden.

2) Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 263) giebt mit Kali Cumaron (B. **26**, R. 678): $C_6H_4<^{CH=CHCl}_{OH} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{O}>CH$

3) Aldehydophenoxyessigsäure (S. 210) bildet beim Erwärmen mit Natriumacetat Cumarilsäure (B. **17**, 3000):

$$C_6H_4<^{CHO}_{O-CH_2.COOH} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{O}>C.COOH$$

4) Eine Benzolringbildung stellt dagegen die Synthese des Acetooxycumarons aus Furfural-β-laevulinsäure dar (B. **26**, 345):

$$CH<^{CH-CH \quad HO.CO-CH_2}_{O-\ddot{C}-CH=CCOCH_3} \longrightarrow CH<^{CH-C[\beta]-C(OH)=CH}_{O-\ddot{C}[\alpha]-CH=C.COCH_3}$$

Furfural-β-laevulinsäure — Acetooxycumaron, Schmp. 190°.

5) Aehnlich wie die Cumarine aus Phenol und Aepfelsäure oder Acetessigester (S. 275) entstehen Cumarone aus den Natriumsalzen von Phenolen mit α-Chloracetessigester (Hantzsch, B. **19**, 1291):

$$C_6H_5\begin{cases}H\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}CO.CH_3\\|\\ClCH.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}C(CH_3)\\O\end{matrix}\!\!>C.CO_2R$$

Phenol-natrium — α-Chlor-acetessigester — β-Methylcumarilsäurecester.

Aus Resorcin mit 2 Mol. des Esters entsteht ein *Benzodifurfuran-*, aus Pyrogallol mit 3 Mol. Ester ein *Benzotrifurfuran*derivat, aus Naphtol ein *Naphtofurfuran*derivat.

Eine ganz ähnliche Reaction ist die Entstehung von Cumaron- und Benzodifurfuranderivaten aus Chinonen und gechlorten Chinonen, wie Chloranil beim Erhitzen mit Acetessigester (J. pr. Ch. **45**, 67; A. **283**, 245).

Cumaron C_8H_6O, Sdep. 169°, durch Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, aus o-Oxy-ω-chlorstyrol, sowie auch aus Steinkohlentheer (B. **23**, 78) gewonnen, wird durch conc. Säuren leicht verharzt; mit Brom giebt es ein Dibromid $C_8H_6Br_2O$, Schmp. 88°, durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht **Dihydrocumaron** C_8H_8O, Sdep. 189°, neben Aethylphenol (B. **25**, 2409).

β-Methylcumaron $C_8H_5(CH_3)O$, Sdep. 189°, entsteht aus Methylcumarilsäure, **α,β-Dimethylcumaron**, Sdep. 210°, aus Dimethylcumarilsäure.

α-Cumarilsäure $C_9H_5O.COOH$, Schmp. 190°, aus α-Bromcumarin (s. o.) giebt durch Reduction **Hydrocumarilsäure** (S. 248). **β-Methyl-α-cumarilsäure**, Schmp. 189°, Ester, Schmp. 51°, entsteht nach Bildungsweise 5), **1,2,4-Trichlor-3-oxy-β-methylcumarilsäure** $C_6Cl_3(OH)\begin{matrix}C{-}CH_3\\O\end{matrix}\!\!>C.CO_2H$, Schmp. 258°, aus Chloranil und Acetessigester.

Benzodimethyldifurfurandicarbonsreester $CO_2R.C\begin{matrix}(CH_3)C\\O\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)\\O\end{matrix}\!\!>C.CO_2R$ aus Resorcin und Chloracetessigester, α-Verbindg., Schmp. 186°, β-Verbindung, Schmp. 141°; **Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester** $C_6\left\{\begin{matrix}C.CH_3\\O\end{matrix}\!\!>CCO_2R\right\}_3$, Schmp. 297° u. Z., ebenso aus Phloroglucin. **Naphtomethylfurfurancarbonsäureester** $C_{10}H_6\begin{matrix}C.CH_3\\O\end{matrix}\!\!>C.CO_2R$ Schmp. 110°, aus α-Naphtol und Chloracetessigester.

6. Benzothiophengruppe.

Analog wie Cumaron aus o-Oxy-ω-chlorstyrol bildet sich Benzothiophen aus dem nur in Form seines Xanthogensäureesters isolirten α-Sulfhydryl-ω-chlorstyrol (B. **26**, 2809):

$$C_6H_5<\!\!\begin{matrix}CH{=}CHCl\\SH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\!\!\begin{matrix}CH\\S\end{matrix}\!\!>CH;$$

ähnlich wie Acetoxycumaron aus dem Condensationsproduct von Furfurol und Laevulinsäure (S. 460) bildet sich Oxybenzothiophen durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure (B. **19**, 1619):

$$C_4H_2S\begin{cases}[\beta]H\\ [\alpha]CHO\end{cases} + \begin{matrix}HOOC.CH_2\\|\\H_2C{-}COOH\end{matrix} \longrightarrow C_4H_2S\begin{cases}[\beta]C(OH){=}CH\\ [\alpha]CH{=\!=}CH\end{cases} (+ 2H_2O + CO_2)$$

Thiophenaldehyd — Bernsteinsäure — 4-Oxybenzothiophen

Benzothiophen, Thionaphten C_8H_6S, Schmp. 31°, riecht Naphtalinähnlich. **4-Oxybenzothiophen** $C_8H_5(OH)S$, Schmp. 72°, gleicht in seinem Verhalten dem α-Naphtol.

Aus zwei Thiophenkernen, denen zwei C-Glieder gemeinsam sind, besteht das

Thiophten $C_6H_4S_2 = \begin{array}{c} CH \text{———} C \text{———} CH \\ \| \quad\quad \| \quad\quad \| \\ CH - S - C - S - CH \end{array}$, Sdep. 225°, welches aus Citronensäure durch Erhitzen mit P_2S_3 gebildet wird (B. **19**, 2444).

7. Benzopyrrol oder Indolgruppe.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen wurden aus dem *Indigoblau* erhalten, zu dem die Indolkörper in naher genetischer Beziehung stehen. Als Abkömmlinge des Pyrrols zeigen das Indol und namentlich die Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols (B. **19**, 2988). Durch Ringspaltung werden die Indolkörper meist in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt. Die Erkenntnis der Constitution des Indols und seiner Abkömmlinge und ihrer Beziehungen zu Indigo beruhen wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (S. 470).

Indol $C_8H_7N = C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH (\beta) \\ NH (n)\end{array}\right>CH\ (\alpha)$, Schmp. 52°, Sdep. 245° u. Z., wird erhalten 1) durch Destillation sauerstoffhaltiger Abkömmlinge, wie Oxindol (S. 467), Indigoblau (S. 469), mit Zinkstaub; 2) durch Condensation aus verschiedenen o-Amidosubstitutionsproducten des Benzols oder o-Nitrokörpern durch Reduction, so aus o-*Amidochlorstyrol* (S. 262) mit Natriumalkoholat: $C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH{=}CHCl \\ NH_2\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH \\ NH\end{array}\right>CH$ analog dem Cumaron (S. 460) und Benzothiophen (S. 461); ferner aus o-*Nitrophenylacetaldehyd* oder o-*Nitrozimmtsäure* durch Reduction: $C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH_2.CHO \\ NH_2\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{array}{l}CH \\ NH\end{array}\right>CH$; ganz ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Bildung des Indols aus *Phenylglycocoll* $C_6H_2NH.CH_2.COOH$ und Calciumformiat (B. **23**, R. 654), indem sich aus dem Phenylglycocoll zunächst durch Wanderung des $CH_2.COOH$-Restes o-Amidophenylessigsäure bildet. 3) Auf Orthocondensation beruhen ferner die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen, Tetrahydrochinolin, und besonders reichlich aus *Cumidin* bei der Destillation durch glühende Röhren.

4) Schliesslich entsteht Indol (neben Skatol, s. d.) aus *Albuminaten* bei der Pankreasfäulniss (Darstellungsmethode) oder dem Schmelzen mit Kali.

Verhalten: Indol krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigenthümlich, dem Naphtylamin ähnlich und ist mit H_2O-Dämpfen flüchtig. Die Dampfdichte im luftverdünnten Raum entspricht der Formel C_8H_7N. Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth (vgl. Pyrrol S. 454). Das Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird durch Säuren leicht verharzt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die Substituenten des Indols im Pyrrolring werden mit α-, β-, n-, oder Py(1,2,3), im Benzolring mit 1,2,3,4 oder Bz(1,2,3,4) bezeichnet (A. **236**, 121).

n-Nitrosoïndol $C_7H_6N.NO$, Schmp. 172°, aus Indol und Natriumnitrit, besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Formel (Ch. C. 1891, II, 62). Verschiedene Acetylindole entstehen beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid (B. **23**, 1359, 2296).

Homologe Indole: Homologe Indole entstehen:

1) Aehnlich dem Indol aus o-Amidoverbindungen der Benzolreihe durch Ringschluss:

$$C_6H_4{<}^{CH_2CO.CH_3}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}C.CH_3$$

o-Amidobenzylmethylketon α-Methylindol,

ähnlich entsteht aus o-Amidodesoxybenzoïn (S. 370): α-Phenylindol, aus o-Methylamido-ω-chlorstyrol: n-Methylindol.

2) Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe, CO.CHCl enthalten; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so α-Methylindol, mit Acethophenonbromid: α-Phenylindol, mit β-Bromlaevulinsäure unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung: α,β-Diphenylindol; über den Verlauf dieser Reaktion, welche in Parallele steht mit der sog. *Chinaldinsynthese* (s. d.) vgl. B. **25**, 2860; **26**, 1336, 2638.

3) Eine bemerkenswerthe Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketone und α-Ketonsäuren unter NH_3-Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. **19**, 1563; **22**, R. 14):

$$C_6H_5NH{-}N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{NH}{>}CH$$

Propylidenphenylhydrazon β-Methylindol

$$C_6H_5.N(CH_3){-}N{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH}_{N(CH_3)}{>}C.CH_3$$

Aceton-phenylmethylhydrazon n-α-Dimethylindol

$$C_6H_5NH{-}N{=}C{<}^{CH_3}_{CO_2R} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}C.CO_2R$$

Phenylhydrazonbrenztraubensäureester (S. 110) α-Indolcarbonsäureester

Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit as-Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd. HCl, SO_4H_2 oder PO_4H_3 unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von β-Ketonsäuren, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (S. 478), einige bilden beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 auch Indolderivate (B. **27**, R. 793), besonders die as-Alkylphenylhydrazone.

4) Polymere Alkylpyrrole (S. 456) gehen beim Stehen mit verd. SO_4H_2 unter NH_3-Abgabe in alkylirte Indole über, z. B. giebt Tetramethyldipyrrol α,β,2,3-Tetramethylindol.

Verhalten: Die im Pyrrolkerne substituirten Alkylindole besitzen meist fäkalartigen Geruch und sind unzersetzt destillirbar; die Phenylindole sind nicht flüchtig und geruchlos. Gegen Säuren sind die homologen Indole beständiger als das Indol, aus den Lösungen in conc. Säuren werden sie durch Wasser wieder gefällt. Mit Pikrinsäure bilden sie in rothen Nadeln krystallisirende Ver-

bindungen. Die meisten Indole mit Ausnahme der *α,β*-Dialkylindole (sowie der Indolcarbonsäuren) geben die Fichtenspahnreaction. Beim Schmelzen mit Kali geben die Alkylindole, gleich den Alkylpyrrolen, Indolcarbonsäuren. Auch mit Säureanhydriden, Diazobenzolsalzen u. s. w. reagieren die Indole wie die Pyrrole (S. 457), indem H-Atome des Pyrrolkerns durch die Acidyl-, Diazogruppe u. s. w. ersetzt werden mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ erhitzt bilden verschiedene Indole fuchsinähnliche Farbstoffe, *Rosindole* genannt (B. **20**, 815).

Bemerkenswerth ist die dem Uebergang von Pyrrol- in Pyridinderivate ähnliche Umwandlung des Indols und der Methylindole in Chinolinderivate beim Erhitzen mit Jodalkylen; der Pyrrolring des Indols wird dabei zunächst alkylirt, worauf sich ein C-Atom in denselben einschiebt; so entsteht aus Indol, *α*- und *β*-Methylindol, mit Jodmethyl bei 130⁰: n,*α*,*γ*-*Trimethyldihydrochinolin*:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C.(CH_3)\\NH\end{matrix}\right>CH \xrightarrow{2JCH_3} C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CH_3)\\N(CH_3)\end{matrix}\right>C.CH_3 \xrightarrow{2JCH_3} C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CH_3){=}CH\\N(CH_3)-CH(CH_3)\end{matrix}\right. \quad (?)$$

n,*α*,*β*-Trimethylindol — Trimethyldihydrochinolin.

Die Reaction ist umkehrbar, indem das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins beim Erhitzen im CO_2-Strom unter Abspaltung von Jodmethyl wieder n,a,*β*-Trimethylindol liefert (B. **26**, 1811; **27**, 3078). Auch durch Chloroform und Natriumalkoholat kann die Umwandlung der Indole in Chinoline bewirkt werden (B. **21**, 1940).

n-Methylindol $C_8H_6N.CH_3$, Sdep. 239⁰, **n-Aethylindol**, Sdep. 247⁰, **n-Allylindol**, Sdep. 252⁰ (B. **26**, 2174), **n-Phenylindol** $C_8H_6NC_6H_5$ sind aus ihren Carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung erhalten worden. n-Methyl- und n-Aethylindol werden durch Brom und Natronlauge zu *Methyl-* und *Aethyl-ψ-isatin* (S. 468) oxydirt.

α-Methylindol, Methylketol $C_8H_5(CH_3)NH$, Schmp. 59⁰, aus o-Amidobenzylmethylketon, aus Acetonphenylhydrazon u. a. m. (s. o.), gleicht im Geruch und Verhalten dem Indol. Durch Kalischmelze bildet es *α*-Indolcarbonsäure, durch Oxydation mit MnO_4K-Lösung entsteht unter Spaltung des Pyrrolrings o-*Acetylamidobenzoësäure*:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right>C.CH_3 \xrightarrow{3O} C_6H_4\left<\begin{matrix}COOH\\NH-CO.CH_3\end{matrix}\right.$$

β-Methylindol, Skatol $C_8H_5(CH_3)NH$, Schmp. 95⁰, Sdep. 265⁰, findet sich neben wenig Indol in den menschlichen Fäces, entsteht bei der Fäulniss oder Kalischmelze von Eiweissstoffen, und wird am leichtesten synthetisch aus Propylidenphenylhydrazon (s. o.) gewonnen. Geruch intensiv fäkalartig. **n,α,β-Trimethylindol**, Sdep. 280⁰ (s. o.). **α,β,2,3-Tetramethylindol** $(CH_3)_2C_6H_2$:[$C_2(CH_3)_2$)NH], Schmp. 285⁰ u. Z. (B. **22**, 1924), aus Tetramethyldipyrrol (S. 456). **α-Phenylindol** $C_8H_5(C_6H_5)NH$, Schmp. 187⁰, wird aus Acetophenonphenylhydrazon, aus o-Nitrodesoxybenzoïn, aus Bromacetophenon und Anilin (s. o.), ferner durch Umlagerung von **β-Phenylindol** $C_8H_5(C_6H_5)NH$, Schmp. 89⁰, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170⁰ erhalten (B. **21**, 1811); ähnliche Umlagerungen zeigen auch verschiedene Methylphenylindole (B. **22**, R. **672**). **α-Thiënylindol**, Schmp. 162⁰, **α-Naphtylindol**, Schmp. 196⁰, entstehen aus den Phenylhydrazonen des Naphtyl- und Thiënylmethylketons (B. **26**, R. **44**).

2. Chlorsubstitutionsproducte der Indole entstehen aus den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen mit PCl_5, z. B. **α,β-Dichlorindol** $C_8H_4Cl_2NH$, Schmp. 104⁰, aus Oxindol (S. 467).

3. Sulfosäuren der Indole, welche die Sulfogruppe im Pyrrolkern enthalten, sind synthetisch aus Methyl- und Aethylanilin durch Condensation mit *Glyoxalbisulfit* (I, 314) dargestellt worden (B. **27**, 3258): **n-Methylindol-α-sulfosäure** $C_6H_4<^{CH}_{N(CH_3)}>C.SO_3H$ geht beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von SO_2, leicht in n-*Methyloxindol* (S. 467) über. Wie die Alkylaniline reagiren auch die Naphtylamine und alkylirten Naphtylamine mit Glyoxalbisulfit.

4. Indolcarbonsäuren: Carbonsäuren der Indole entstehen ausser 1) nach der synthetischen Bildungsweise aus den Phenylhydrazonen der Brenztraubensäuren (S. 463) nach ganz ähnlichen Reactionen, wie die Pyrrolcarbonsäuren: 2) durch Erhitzen der Indole mit Na und CO_2; 3) durch Schmelzen der Alkylindole mit Kali (B. **21**, 1925). Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk zerfallen die Indolcarbonsäuren in CO_2 und Indole.

α-Indolcarbonsäure $C_8H_6N.CO_2H$, Schmp. 200° u. Z., aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, aus α-Methylindol durch Kalischmelze, sowie aus *Tetrahydrocarbazol* (S. 474) durch Schmelzen mit Kali; beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet α-Indolcarbonsäure ein dem *Pyrocoll* (S. 458) analoges Imidanhydrid (B. **22**, 2503). **β-Methyl-α-indolcarbonsäure, Skatolcarbonsäure** $C_8H_5(CH_3)N.CO_2H$, Schmp. 165°, entsteht bei der Fäulniss von Eiweissstoffen neben **Skatolessigsäure** $C_8H_5(CH_3)N.CH_2.CO_2H$, Schmp. 134° (B. **22**, R. 701).

β-Indolcarbonsäure $C_8H_6N.CO_2H$, Schmp. 218° u. Z., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit CO_2 und Na, bilden kein Imidanhydrid (B. **23**, 2296). **n,α-Dimethylindol-β-carbonsäure** $C_8H_4(\overset{\alpha}{CH_3})N(CH_3)\overset{\beta}{COOH}$, Schmp. 200°, aus Acetessigestermethylphenylhydrazid $C_6H_5N(CH_3).N:C(CH_3).CH_2.CO_2R$.

5. Oxyindolderivate: **Indoxyl, β-Oxyindol** $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>CH$, aus Indoxylsäure durch CO_2-Abspaltung, sowie aus Indigoblau beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluss (B. **26**, 225) gewonnen, ist ein in Wasser mit gelber Fluorescenz lösliches Oel, wenig beständig und leicht verharzend. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich durch den Sauerstoff der Luft sehr bald zu *Indigoblau*; schneller erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid:

$$2C_8H_7ON + 2O = \underset{\text{Indigoblau}}{(C_8H_5NO)_2} + 2H_2O.$$

Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat bildet Indoxyl das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure** $C_8H_6N.O.SO_3K$, welches sich auch im Harn der Pflanzenfresser, bes. nach Eingabe von Indol findet (*Harnindican*); beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz unter Rückbildung von Indoxyl, welches in der Kälte mit etwas $FeCl_3$ versetzt Indigoblau bildet (Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn).

Eine Carbonsäure des Indoxyls ist die

Indoxylsäure $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>C.COOH$, Schmp. 123° u. Z.; sie entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. **17**, 976) aus ihrem Aethylester, welcher durch Reduction mit Schwefelammon aus o-Nitrophenylpropiolsäureester (S. 281) oder dessen Umlagerungsprodukt dem Isatogensäureester, sich bildet; als Zwischenglied dieser Reaction ist der Indoxanthinsäureester zu betrachten, den man auch durch Oxydation aus Indoxylsäureester erhalten kann:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\equiv C.CO_2R\\NO_2\end{matrix} \xrightarrow[\text{Schwefelammon}]{H} C_6H_4<\begin{matrix}C.OH\\NH\end{matrix}>C.CO_2R$$

$$\downarrow \text{Kali} \qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow H \qquad\qquad \downarrow O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>\begin{matrix}C.CO_2R\\O\end{matrix} \xrightarrow[\text{Ferrosulfat}]{H} C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C(OH).CO_2R$$

Isatogensäureester, Schmp. 115° Indoxanthinsäureester (B. 15, 744).

Beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 472).

Der Phenolcharakter des Indoxylsäureesters zeigt sich in seiner Löslichkeit in Alkalien, aus den Lösungen wird er durch CO_2 wieder abgeschieden; Jodaethyl bildet mit den Salzen des Indoxylsäureesters **Aethylindoxylsäureester** $C_8H_5(OC_2H_5)N.CO_2R$, der beim Verseifen mit Baryt **Aethylindoxylsäure**, Schmp. 160° giebt; diese Säure spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und bildet **Aethylindoxyl** $C_8H_6(OC_2H_5)N$, das im Geruch und Verhalten dem Indol gleicht; beim Erwärmen mit HCl giebt Aethylindoxylsäure *Indoxyl*, bei Einwirkung von salpetriger Säure *Pseudoisatoxim* (S. 468).

Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren **Pseudoïndoxyl** oder *Dihydro-β-ketoïndol* ableiten, so dass man annehmen muss, dass sich in diesen Fällen $C_6H_4<\begin{matrix}C.OH\\NH\end{matrix}>CH$ in $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH_2$ umlagert (vgl. Dihydroresorcin S. 293, Phloroglucin S. 153 u. a.). In der letzteren Form reagiren Indoxyl und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, wie Benzaldehyd, Brenztraubensänre u. s. w. unter Bildung von sog. **Indogeniden**, die 2werthige Gruppe $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=$ wird **Indogen** genannt (B. 16, 2197):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=CH.C_6H_5 \qquad C_6H_5<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C(CH_3)CO_2H.$$

Indogenid des Benzaldehyds Indogenid d. Brenztraubensäure.

Indogenide entstehen auch aus Isatin, das man als *Indogenoxyd* auffassen kann, mit Benzolkohlenwasserstoffen (S. 468). Bei Einwirkung von Isatin auf Indoxyl (B. 17, 976) entsteht das Indogenid **Indirubin** (S. 473):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH_2 + OC<\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}>NH \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}>NH$$

ψ-Indoxyl Isatin Indirubin,

welches isomer ist mit Indigblau; letzteres entsteht durch Oxydation von Indoxyl (S. 465) und ist demnach als **Diindogen** aufzufassen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4.$$

Indigoblau (Diindogen).

α-Phenyl-β-oxyindol $C_8H_5N(C_6H_5)(OH)$, Schmp. gegen 175°, bildet sich aus α-Benzoïnoxim (S. 371) mit conc. SO_4H_2:

$$C_6H_5C{:}(NOH){-}CHOH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

und giebt durch Reduction leicht β-Phenylindol (B. 28, 585).

β-Aethoxy-α-methylindol $C_8H_5N(OC_2H_5)(CH_3)$, Schmp. 142°, aus Aethoxyacetonphenylhydrazon $C_6H_5NHN{:}C(CH_3)CH_2OC_2H_5$ (B. 25, R. 417).

Hydroïndolderivate: Ein Hydroderivat des Indols selber ist nicht bekannt, dagegen sind aus Alkylindolen durch Reduction mit Sn und Salzsäure Dihydroderivate erhalten worden; aus α-Methylindol (Methylketol)

entsteht: **Dihydromethylketol** $C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CH.CH_3$, Sdep. 227°; es zeigt ein von der Muttersubstanz sehr verschiedenes Verhalten, steht in seinen Eigenschaften den *alkylirten Anilinen* nahe, und verhält sich zum Tetrahydrochinaldin (s. d.), das den sechsgliedrigen hydrirten Pyridinring mit dem Benzolring condensirt enthält, wie Aethyl- zu Propylanilin (*cyclische Homologie* vgl. B. **26**, 1285) Durch Silbersulfat kann Dihydromethylketol wieder zu Methylketol oxydirt werden (B. **27**, 827); mit Malonsäureester liefert Dihydrometylketol ein tricyclisches Condensationsproduct (B. **26**, 1298):

$$C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CHCH_3 + {ROOC \atop ROOC}>CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CO-C_6H_3<{CH_2 \atop N}>CHCH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}$$

welches man auch als Derivat eines Diketotetrahydrochinolins (s. d.) auffassen kann.

α,α-**Dimethyldihydroïndol** $C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>C(CH_3)_2$, Sdp. 210° entsteht glatt durch Destillation von o-Isopropylamidobenzylalkohol $C_6H_4<{CH_2.OH \atop NH.CH(CH_3)_2}$.

Sauerstoffhaltige Dihydroindolabkömmlinge sind die Anhydride oder Lactame einiger o-Amidosäuren des Benzols, die als solche bereits früher beschrieben worden sind, indessen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Indol hier im Zusammenhang aufgeführt werden; es sind dies 1) Lactam der o-Amidophenylessigsäure, *Oxindol* oder *α-Ketodihydroïndol* (*β-Ketodihydroïndol* ist das oben besprochene hypothetische *ψ*-Indoxyl). 2) Lactam der o-Amidomandelsäure, *Dioxindol* oder *α-Keto-β-oxydihydroïndol*. 3) Lactam (oder Lactim) der o-Amidobenzoylameisensäure, *Isatin* oder *α,β-Diketodihydroïndol*.

Diese Körper gehen leicht durch Reduction bez. Oxydation in einander über:

1. **Oxindol** $C_8H_5NO = C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CO$, Eigenschaften vgl. S. 206, ist zuerst durch Reduction von Dioxindol erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit N_2O_3 bildet es Isatoxim (S. 468), letzteres wird durch Reduction in **Amidooxindol** und dieses durch Oxydation in Isatin verwandelt:

$$\underset{\text{Oxindol}}{C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CO} \xrightarrow{N_2O_3} \underset{\text{Isatoxim}}{C_6H_4<{C:(NOH) \atop NH}>CO} \xrightarrow{H} \underset{\text{Amidooxindol}}{C_6H_4<{CH(NH_2) \atop NH}>CO} \xrightarrow{O} \underset{\text{Isatin.}}{C_6H_4<{CO \atop NH}>CO}$$

2. **Dioxindol** $C_6H_4<{CH.OH \atop NH}>CO$, Eigenschaften S. 246, erhält man leicht durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und HCl, durch Oxydation wird es wieder in Isatin und Isatid (S. 468) verwandelt. Auch durch Reduction von Indigo wird Dioxindol erhalten.

3. **Isatin** $C_6H_4<{CO \atop NH}>CO$ oder $C_6H_4<{CO \atop N}>C.OH$, Eigenschaften S. 254; von den Bildungsweisen des Isatins sind hier hervorzuheben: 1) die Bildung aus *Indigo* durch Oxydation mit Salpetersäure (*Darstel-*

lungsmethode J. pr. Ch. **24**, 11; **25**, 434). 2) Aus *Oxindol* und *Dioxindol* durch Oxydation. 3) Aus o-*Nitrophenylpropiolsäure* durch Alkali, dabei findet zunächst Umlagerung in *Isatogensäure* statt (vgl. S. 466), welche unter CO_2-Abspaltung Isatin giebt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\equiv C.COOH\\ NO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle \begin{matrix}C.CO_2H\\ O\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle C(OH)$$

o-Nitrophenylpropiolsäure Isatogensäure Isatin;

setzt man der alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure noch ein Reductionsmittel zu, so entsteht statt Isatin *Indigo* (s. u.)

Verhalten: 1) Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht *Isatosäure* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.COOH\\ CO\end{matrix}\right.$ (S. 204), mit Salpetersäure *Nitrosalicylsäure* (S. 217), 2) durch Reduction zunächst *Isatid* $C_{16}H_{12}O_4$ (mit Schwefelammon) dann Dioxindol und Oxindol. 3) Durch Chlor, Brom, Salpetersäure entstehen im Benzolkern substituirte *Chor-*, *Brom-*, *Nitroïsatine.* 4) NH_3 und primäre Amine bilden sog. *Imesatine* der allgemeinen Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=NR\\ NH\end{matrix}\right\rangle CO$, welche durch Alkali wieder in Isatin und Amin gespalten werden; Piperidin giebt eine *Dipiperidylisatin* $C_8H_5NO(NC_5H_{10})_2$, welches in einen indigoähnlichen Farbstoff *Isatinblau* übergeführt werden kann (B. **24**, 1366). 5) Mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. condensirt sich Isatin unter Wasseraustritt. Mit Thiophen liefert es den blauen Farbstoff *Indophenin* ($C_8H_5NO_2+C_4H_4S-H_2O$); ähnliche Producte werden auch mit Furfuran und Pyrrol gebildet (S. 444). 6) Von der Hydroxyl- oder Laktimform des Isatins, leiten sich Alkalisalze ab, aus deren Lösungen Silbernitrat **Isatinsilber** $C_8H_4(OAg)NO$ fällt; letzteres giebt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: **Methylisatin** $C_8H_4(OCH_3)NO$, Schmp. 102°, **Aethylisatin** $C_8H_4(OC_2H_5)NO$, Schmp. 88°, welche sich wieder zu Isatin oder isatinsauren Salzen verseifen lassen. 7) Von der Keto- (Laktam oder Pseudo-) form des Isatins leiten sich ab: **n-Methyl-ψ-isatin**, $C_6H_4:(C_2O_2N.CH_3)$. Schmp. 134° und **n-Aethyl-ψ-isatin**, Schmp. 95°, welche aus n-Methyl- und n-Aethylindol durch NaOBr (S. 464) entstehen; Aethyl-ψ-isatin entsteht auch aus Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (s. u.). **n-Acetyl-ψ-isatin** $C_6H_4:(C_2O_2N.C_2H_3O)$ (S. 254), aus Isatin und Acetanhydrid. 8) Ebenso leiten sich vom Isatin 2 *isomere Isonitrosoverbindungen* ab: Isatoxim und Pseudoisatoxim. **Isatoxim** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-NOH\\ N\end{matrix}\right\rangle COH$, Schmp. 202° u. Z., entsteht aus Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit N_2O_3 (S. 467) und bildet bei der Reduction Amidooxindol das zu Isatin oxydirt werden kann; aus Aethyljodid und Isatoximsilber entsteht ein Mono- und ein Diaethyläther, welche nach dem Verseifen ebenfalls in Isatin übergeführt werden können; sie enthalten daher die Aethylgruppen an O gebunden. **Pseudoisatoxim** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle C=NOH$, Schmp. 200° u. Z., entsteht aus Aethylindoxylsäure mit N_2O_3 (S. 466), giebt mit Aethyljodid ebenfalls eine (I) Mono- und eine (II) Diaethylverbindung, von denen jedoch nur die erstere in Isatin umgewandelt werden kann, während aus der Diäthylverbindung n-Aethyl-ψ-isatin entsteht:

$$\text{I. } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle C=NOC_2H_5 \qquad \text{II. } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N.C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C=NOC_2H_5$$

Pseudoïsatinaethyloxim n-Aethyl-ψ-isatinaethyloxim

Durch Reduction von n-Aethyl-ψ-isatinaethyloxim entsteht n-*Diaethylindigo* (S. 472 u. B. **16**, 2201).

9) Beim Erwärmen von Isatin mit PCl_5 in Benzollösung entsteht **Isatinchlorid** $C_6H_4<^{CO}_{N}>CCl$, Schmp. 180° u. Zers., welches sich in Aether mit blauer Farbe löst; durch Reduktion mit HJ in Eisessiglösung oder Zinkstaub wird es in *Indigoblau* übergeführt:

$$2C_6H_4<^{CO}_{N}>CCl \xrightarrow{4H} C_6H_4<^{CO}_{NH}>C{=}C<^{CO}_{NH}>C_6H_4 + 2HCl.$$

In gleicher Weise entstehen aus im Benzolkern substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblaus: *Dibrom-*, *Dinitro-*, *Dimethylindigoblau.*

Indigoblau (*Indigotin*) $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C{=}C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Indigo, welcher aus verschiedenen Indoferaarten (*Indigofera tinctoria*, *Anil* u. a.: China, Indien) und aus Waid (*Isatis tinctoria:* Europa) gewonnen wird. Der Indigo findet sich in diesen Pflanzen in Form von Glycosiden (Schunk: *Indican*), welche beim Stehenlassen der mit Wasser übergossenen Pflanzentheile an der Luft durch Einwirkung eines Fermentes, oder beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Glucosearten in Indigblau übergehen.

Der käufliche Indigo enthält neben Indigoblau (20—90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim*, *Indigobraun*, *Indigoroth*, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vorteilhafter gewinnt man reines Indigblau, indem man den Indigo mittels Traubenzucker und Natron zu Indigoweiss reducirt, welches in Alkalien löslich ist, und darauf durch Schütteln mit Luft wieder zu Indigoblau oxydirt, welches sich dann rein abscheidet (A. **195**, 305).

Geschichte: Der Indigo war schon im Alterthum bei den Völkern des Orients ein geschätzter Farbstoff (Dioscorides, Plinius: ἴνδικον, indicum). In Europa wurde er erst nach Erschliessung des Seeweges nach Ostindien zu Beginn des 16. Jahrhunderts in der Färberei allgemeiner gebräuchlich. Heute beträgt die Production des Pflanzenindigo, hauptsächlich in Bengalen, Java, Centralamerika ungefähr 8300000 kg im Werthe von etwa 80 Millionen Mk.

Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlentheer, 2. Aufl. II, 883), vermuthlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst in diesem Jahrhundert stattgefunden. Die Oxydation des Indigo zu Isatin mit Salpetersäure wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent, die Bildung von Anilin durch Destillation mit Kali 1848 von Fritzsche beobachtet. 1865 führten Baeyer und Knop den Indigo durch Reduction in Dioxindol, Oxindol und Indol über, welch letzteres Baeyer und Emerling 1869 synthetisch aus o-Nitrozimmtsäure erhielten; als es dann Nencki 1874 gelang, Indol durch Ozon zu Indigo zu oxydiren,

war die erste Indigosynthese bewerkstelligt (vgl. dagegen Engler, B. 28, 312). 1870—78 lehrten Baeyer und seine Schüler die Constitution und Synthese des Oxindols oder o-Amidophenylessigsäurelactams, dessen Ueberführung in Isatin, sowie verschiedene Methoden zur Ueberführung von Isatin in Indigoblau kennen. Isatin erhielten 1879 Claisen und Shadwell auch aus o-Amidobenzoylameisensäure. 1880—82 erbrachte Baeyer durch eine Reihe neuer Synthesen (s. u.) des Indigos sichere Constitutionsbeweise, sowie glatte Darstellungsmethoden. Die erhoffte technische Verwerthung haben die letzteren anscheinend ebensowenig gefunden, wie eine Reihe seitdem entdeckter neuer Synthesen.

Synthesen des Indigoblau: Verschiedene Bildungsweisen des Indigoblau wurden im Vorhergehenden bereits erwähnt, besonders glatt verläuft die Bildung 1) durch Oxydation von *Indoxyl* (S. 465) mit $FeCl_3$ und Salzsäure:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>CH + 2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2H_2O$$

sowie 2) durch Reduction des *Isatinchlorids* (S. 469):

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>CCl + 4H = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2HCl.$$

Die Synthesen 3), 4) und 5) nehmen ihren Ausgang von der o-*Nitrozimmtsäure*, welche man auf folgendem Wege aus den Elementen darstellen kann: Acetylen, aus C und H synthesirt, polymerisirt sich zu Benzol, Brombenzol giebt mit Jodmethyl und Na Toluol, welches mittels Chromylchlorid oder dergl. (S. 171) in Benzaldehyd übergeht; letzterer liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat Zimmtsäure, die durch Nitriren hauptsächlich in Nitrozimmtsäure verwandelt wird:

$$CH{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5.Br \rightarrow C_6H_5.CH_3 \rightarrow C_6H_5.CHO \rightarrow C_6H_5.CH{:}CH.COOH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\ [2]CH{:}CH.COOH\end{cases}$$

3) Aus o-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit Permanganat entsteht o-Nitrobenzaldehyd, der sich mit Aceton zu o-*Nitrophenylmilchsäuremethylketon* (S. 243) condensirt; dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure Wasser und Indigoblau zerlegt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}$$

o-Nitrophenylmilchsäureketon

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2CH_3.COOH + 2H_2O$$

Indigoblau.

4) o-Nitrozimmtsäure wird mittelst des Dibromides in o-Nitrophenylpropiolsäure übergeführt, welche durch alkalische Reductionsmittel nach intermediärer Umlagerung zu Isatogensäure (vgl. S. 466) unter CO_2-Abspaltung zu Indigo reducirt wird:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\vdots C.COOH\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N{-}O\end{matrix}>C.COOH$$

Isatogensäure

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N{-}O\end{matrix}>C.COOH \xrightarrow{H} C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

Indigoblau

5) Andrerseits kann man o-Nitrophenylpropiolsäure durch CO_2-Abspaltung o-Nitrophenylacetylen verwandeln, dessen Cu-Verbindung durch Ferricyankalium zu Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (S. 378) condensirt wird, welches durch Alkali in Diisatogen und durch Reductionsmittel in Indigblau umgewandelt wird:

$$C_6H_4<^{C⋮C—Cu—C⋮C}_{NO_2 \quad\quad NO_2}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<^{C⋮C—C⋮C}_{NO_2 \quad O_2N}>C_6H_4$$

o-Nitrophenylacetylenkupfer — Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen

$$C_6H_4<^{CO}_{N—O}>C—C<^{CO}_{O—N}>C_6H_4 \xrightarrow{H} C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$$

Diisatogen — Indigoblau.

Sehr einfach sind folgende Synthesen von Indigoblau:

6) Beim Schmelzen von *Bromacetanilid* $C_6H_5.NH.CO.CH_2Br$ mit Kali entsteht zunächst Indoxyl, welches durch den Luftsauerstoff sich zu Indigoblau oxydirt (B. **23**, 3289).

7) Ebenso entsteht Indigoblau aus *Phenylglycocoll* $C_6H_5NH.CH_2.COOH$ durch Kalischmelze (vgl. S. 462); wie Phenylglycocoll verhalten sich Tolyl-, Xylyl-, Naphtyl-, Phenylmethyl-glycocoll, welche Derivate des Indigoblau bilden (B. **23**, 3043, 3431; **24**, R. 380; **25**, R. 488; **26**, 2547), mit rauchender Schwefelsäure bilden Phenylmethyl- und Phenylaethylglycocoll die entsprechenden Indigosulfosäuren (B. **26**, R. 633).

8) Bei vorsichtigem Erhitzen von o-*Nitroacetophenon* $C_6H_4<^{COCH_3}_{NO_2}$ mit Zinkstaub bildet sich ein Sublimat von Indigoblau (B. **28**, 309). *Benzyliden-o-nitroacetophenon* $C_6H_4<^{COCH:CH.C_6H_5}_{NO_2}$ zerfällt leicht unter dem Einfluss des Sonnenlichts in Indigoblau und Benzoësäure (B. **28**, 2493).

9) Zu dieser Klasse von Synthesen des Indigo ist auch seine Bildung bei der Kalischmelze von *Aethylenanthranilsre* $C_6H_4<^{NH.CH_2.CH_2.NH}_{COOH \quad HOOC}>C_6H_4$ zu rechnen (B. **28**, 1685).

Constitution des Indigoblau: Die oben angenommene Formel des Indigoblau stützt sich auf folgende Thatsachen:

1) Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

2) Die glatte Bildung des Indigoblau aus Indoxyl und Isatin, sowie die leichte Umwandlung in diese und andere Indolkörper, spricht dafür, dass die obige Formel durch Vereinigung zweier Gruppen $C_6H_4<^{C}_{N}>C:$ zustande kommt.

3) Dass diese beiden Reste durch C-Bindung an einander gekettet sein müssen, erhellt aus der Synthese aus Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (s. o.), welche das Diphenyldiacetylen $C_6H_5C⋮C_C⋮C.C_6H_5$ als den Grundkohlenwasserstoff des Indigo erscheinen lässt (vgl. S. 378).

4) Für das Vorhandensein von NH-Gruppen spricht die Bildung von n-Diaethylindigo aus n-Aethyl-ψ-isatin (S. 469).

Eigenschaften: Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver dar, das durch Reiben einen kupferrothen, metallglänzenden Strich

erhält, sublimirt bildet es kupferrothe, metallglänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Säuren unlöslich. geruch- und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe, ein Verhalten, dass an die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen erinnert — und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich unter theilweiser Verkohlung, bei 30—40 mm Druck ohne Zersetzung in einen dunkelrothen Dampf.

Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. B. **18**, 1426.

Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach folgenden Verfahren: 1) Man taucht die Wolle in die wässrige Lösung der Indigodisulfosäure (s. u.), die sich direct fixirt (*Sächsischblaufärberei*), oder 2) man verwandelt das Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss (s. u.) (*Indigoküpe*) tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das wiedergebildete Indigoblau sich in den Fasern absetzt. 3) Zum Zeugdruck wurde an Stelle des Indigo zuweilen ein Gemenge von o-*Nitrophenylpropiolsäure* mit einem alkalischen Reductionsmittel (vgl. S. 470) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird. Neuerdings 4) wird als *Indigosalz* die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons (S. 470) mit einigem Erfolg verwendet; dasselbe geht, in Beimengung mit einem Alkali aufgedruckt, beim Dämpfen in Indigoblau über.

Abkömmlinge des Indigoblau: Aus substituirten Isatinen und und o-Nitroacetophenonen (vgl. Bildungsweise 2) und 8) S. 470 u. 471) entstehen **Dichlor-**, **Dibrom-**, **Dinitroindigo**. Bz-3,5-**Dimethylindigo** $(CH_3)C_6H_3(C_4O_2N_2H_2)C_6H_3(CH_3)$ entsteht aus o-Nitro-m-toluylaldehyd (vgl. Bildungsweise 3) S. 470). n-**Diaethylindigo** $(C_6H_4{:}C_2ON.C_2H_5)_2$ aus n-Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (S. 469).

α- und β-**Naphtylindigo** $(C_{10}H_6{:}C_2ONH)_2$ entstehen durch Verschmelzen der Naphtylamine mit Chloressigsäure und Kalihydrat und darauf folgende Oxydation entsprechend der Bildungsweise 7) (S. 471) des Indigoblaus (B. **26**, 2547).

In conc. H_2SO_4 löst sich Indigo mit grüner Farbe; erst bei längerem Erwärmen der Lösung entsteht **Indigomonosulfosäure**, *Phönicinschwefelsäure* $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$, welche aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt wird und purpurrothe wasserlösliche Salze bildet. **Indigodisulfosäure** $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ entsteht durch stark rauchende Schwefelsäure, bildet Alkalisalze, die in Salzlösungen schwer löslich sind und in Teigform als *Indigocarmin* in den Handel kommen.

Indigodicarbonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(COOH)_2$ entsteht aus o-Nitrophtalaldehydsäure $C_6H_3(COOH)<^{COH}_{NO_2}$.

Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigoblau (S. 469 u. 472). Aus alkalischer Lösung wird es bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst.

Da es aus Indigo durch Aufnahme zweier H-Atome entsteht und phenolartigen Charakter zeigt, schreibt man dem Indigoweiss die Formel eines *Diindoxyls* zu: $C_6H_4<{C(OH) \atop NH}>C-C<{C(OH) \atop NH}>C_6H_4$. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigo; beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub giebt es Indol.

Isomer mit Indigoblau sind: Indigoroth, im käuflichen Indigo enthalten, Indigopurpurin, neben Indigo aus Isatinchlorid entstehend; als identisch mit Indigopurpurin (B. 28, 540) hat sich Indirubin, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 468) erwiesen; Indin, aus Isatid (S. 466) mit Kali oder aus Dioxindol gewonnen.

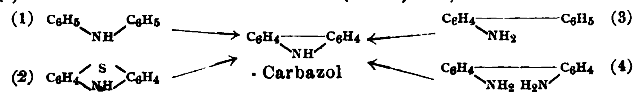
8. **Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd** CH⩵CH—C——C—CH⩵CH | ‖ ‖ | CH⩵CH—C—O—C—CH⩵CH Schmp. 81°, Sdep. 288° findet sich in kleinen Mengen im sog. *Stuppfett* (S. 410); synthetisch entsteht Diphenylenoxyd 1) durch Destillation von Phenylphosphat (S. 134) mit Kalk, 2) von Phenol mit Bleioxyd, oder 3) am besten aus der Tetrazoverbindung des o_2-Diamidodiphenyls (S. 332) durch verdünnte Säuren (B. **25**, 2746):

$$\underset{o_2\text{-Diamidodiphenyl}}{C_6H_4(NH_2)-C_6H_4(NH_2)} \xrightarrow{N_2O_3} \underset{\text{Diphenylenoxyd.}}{C_6H_4-O-C_6H_4}$$

Aus Diphenylenoxyd bildet sich mit Brom **Dibromdiphenylenoxyd**, Schmp. 185°, mit rauchender Salpetersäure **Dinitrodiphenylenoxyd**, Schmp. 200°. Ueber **Diamidodiphenylenoxyd**, Schmp. 188°, und **Acetyldiphenylenoxyd**, Schmp. 81°, s. B. **24**, R. 744.

9. **Dibenzothiophen, Diphenylensulfid** CH⩵CH—C——C—CH⩵CH | ‖ ‖ | CH⩵CH—C—S—C—CH⩵CH Schmp. 97°, Sdep. 333°, entsteht aus Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und aus Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ beim Destilliren durch glühende Röhren. Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 450), zu **Diphenylensulfon** $(C_6H_4)_2SO_2$, Schmp. 230°, oxydirt. Dem Dibenzothiophen analog constituirt ist das **Dinaphtylenthiophen** $C_{10}H_6-S-C_{10}H_6$, Schmp. 147°, das aus Dioxydinaphtylensulfid mit conc SO_4H_2 bereitet wird (B. **27**, 3002).

10. **Dibenzopyrrol, Diphenylenimid** oder **Carbazol** $C_{12}H_9N$ = CH⩵CH—C——C—CH⩵CH | ‖ ‖ | CH⩵CH—C—NH—C—CH⩵CH Schmp. 238°, Sdep. 351°, findet sich im Rohanthracen, welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium entzogen werden kann. Synthetisch gewinnt man es: aus Diphenylamin (1) beim Leiten durch glühende Röhren, aus Thiodiphenylamin (2) (S. 465) durch Erhitzen mit Cu-Pulver; aus o-Amidodiphenyl (3) beim Destilliren über Kalk (B. **24**, 306), aus o-Diamidodiphenyl (4) durch Erhitzen mit Säuren (B. **25**, 133):



Verhalten: Das Carbazol zeigt die *Fichtenspahnreaction* (S. 454) und die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure (S. 444), wie die Pyrrol- und meisten Indolkörper und berechtigt auch durch sein sonstiges Verhalten zu der Auffassung als Dibenzopyrrol oder Benzoïndol; z. B. lässt sich Tetrahydrocarbazol (s. u.) durch Kalischmelze zu *α*-Indolcarbonsäure abbauen:

```
CH=CH\C———C/CH=CH             CH=CH\C———C/CH2\CH2             CH=CH\C———CH
|      ||    ||     |   ———→  |      ||    ||     |    ———→   |      ||    ||
CH=CH/C\NH/C\CH=CH             CH=CH/C\NH/C\CH2/CH2             CH=CH/C\NH/C.CO2H
```

Das Carbazol ist, gleich dem Pyrrol, eine sehr schwache Base, die nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz bildet: Pikrat, Schmp. 182°. Salpetrige Säure giebt Nitrosocarbazol $(C_6H_4)_2N.NO$, Schmp. 84°. Beim Erhitzen mit Kali bildet sich Carbazolkalium $(C_6H_4)_2NK$, welches mit Jodalkylen: **n-Methylcarbazol** $(C_6H_4)_2N.CH_3$, Schmp. 87°, und **n-Aethylcarbazol** $(C_6H_4)_2NC_2H_5$, Schmp. 68°, liefert. Aus Carbazol und Acetanhydrid entsteht n-Acetylcarbazol $(C_6H_4)_2N.COCH_3$, Schmp. 69°. Chlor liefert verschiedene Chlorcarbazole, Salpetersäure Nitrocarbazole (A. **202**, 27).

Hydrocarbazole: **Tetrahydrocarbazol** $C_6H_4\langle NH \rangle C_6H_8$, Schmp. 119°, wird durch Reduction von Carbazol, sowie auch aus dem Phenylhydrazon des Ketohexamethylens (S. 293) nach Analogie der Fischer'schen Indolsynthese gewonnen (S. 463); es zeigt das Verhalten eines alkylirten Indols, indem der eine aromatische Kern durch H-Aufnahme alicyclisch geworden ist (vgl. Hydronaphtaline S. 408). Beim Behandeln mit Jodalkylen oder mit Chloroform geht es in ähnlicher Weise in Acridinderivate über, wie die Indole in Chinolinderivate (Gaz. chim. **24**, 111). Durch Kalischmelze giebt es wie die alkylirten Indole Indolcarbonsäure (s. o. und B. **26**, 2006). **Tetrahydrocarbazolcarbonsäure** $C_6H_4\langle NH \rangle C_6H_7.COOH$, Schmp. 230°, bildet sich aus dem Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure (S. 298) (B. **22**, 2185). **Hexahydrocarbazol** $C_6H_4\langle NH \rangle C_6H_{10}$, Schmp. 99°, Sdep. 267°, ist gleich den hydrirten Pyrrolen und Indolen (S. 467) eine starke Base (A. **163**, 352).

In Bildungsweisen und Verhalten sind dem Carbazol ähnlich: **Phenylnaphtylcarbazol** oder **Naphtophenocarbazol** $C_6H_4\langle NH \rangle C_{10}H_6$ (B. **27**, 3066), Schmp. 330°. **Dinaphtylcarbazol** oder **Dinaphtocarbazol** $C_{10}H_6\langle NH \rangle C_{10}H_6$, *α*-Verbindung, Schmp. 216°, *β*-Verbindung, Schmp. 170° (B. **19**, 2242).

B. Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Azole.

Fünfgliedrige Ringe mit 2 O- oder 2 S-Atomen sind die Acetale und Mercaptale des Aethylenglycols wie *Aethylenaethylidenäther* $\begin{matrix} CH_2-O \\ CH_2-O \end{matrix}\rangle CH.CH_3$ und *Aethylendithioaethyliden* $\begin{matrix} CH_2-S \\ CH_2-S \end{matrix}\rangle CH.CH_3$ (I, 294, 299); ferner die Aethylenester der Kohlensäuregruppe, wie *Kohlensäureaethylenester*

$\begin{array}{l}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{array}\!\!>CO$ und *Trithiokohlensäureaethylenester* $\begin{array}{l}CH_2-S\\ |\\ CH_2-S\end{array}\!\!>CS$ (I, 380, 385), die Aethylidenester von α-Oxysäuren, wie *Milchsäureaethylidenester* $\begin{array}{l}CH_3.CH-O\\ \quad |\\ O:C\;-O\end{array}\!\!>CH.CH_3$ und dessen Chlorirungsproduct *Chloralid* (I, 334, 335).

Auch von der Phosphorsäure leiten sich einige fünfgliedrige cyclische Ester- und Amidoderivate ab, z. B. *Lacton* der *Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure* $\begin{array}{l}N-NC_6H_5\\ \|\\ C_6H_5C-O\end{array}\!\!>POOH$, welche aus dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Benzoylphenylhydrazin durch Behandeln mit Methylalkohol entsteht; aus o-Toluylendiamin und PCl_5 oder PCl_3 entstehen Körper, wie $C_7H_6<^{NH}_{NH}>PO.NH.C_7H_6.NH_2$.

Wichtiger als diese zum Theil schon früher besprochenen Körper ist eine Gruppe von polyheteroatomigen fünfgliedrigen Ringen, die man unter dem Namen, Azole zusammenfassen kann (A. **249**, 1; B. **23**, 2824; B. **22**, R. 737). Sie enthalten als Heteroatome N- und O-, N- und S-, oder nur N-Atome; man kann sie abgeleitet denken von den monoheteroatomigen Ringen, dem Furfuran, Thiophen, Pyrrol, durch Ersatz von Methingruppen durch N-Atome, wodurch wie bereits hervorgehoben wurde (S. 434), die Ringfestigkeit eines Systems wenig beeinflusst wird. Durch diese Auffassung der mannigfaltigen hierhergehörigen Körperklassen als *Ringazosubstitutionsproducte* der monoheteroatomigen Ringe gelangt man zu einer natürlichen Systematisirung der ersteren und einer einheitlichen Nomenklatur, die sich vielfach an die für die einzelnen Gruppen schon eingebürgerten Namen anlehnt: man bezeichnet die einzelnen Azole, je nach dem sie sich vom Furfuran, Thiophen oder Pyrrol durch Ersatz von ein, zwei oder drei CH-Gruppen durch N-Atome ableiten, als Furo-monazole, -diazole, -triazole, Thiomonazole, -diazole, -triazole, Pyrromonazole, -diazole, -triazole. Zur Unterscheidung der metameren Ringe bezeichnet man die Methingruppen des Furfurans u. s. w., mit [a], $[a_1]$, [b], $[b_1]$ $\begin{array}{l}[b]CH=CH[a]\\ \quad |\\ [b_1]CH=CH[a_1]\end{array}\!\!>R$ (entsprechend der Benennung der Substituenten als α, α_1, β, β_1 S. 445) und unterscheidet *Furo*-[*a*]-*monazol*, *Furo*-[*b*]-*monazol*, *Pyrro*-$[aa_1]$-diazol, *Pyrro*-[a,b]-*diazol*, *Pyrro*-$[a,b_1]$-*diazol* u. s. w. Unter Beibehaltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körperklassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im folgenden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System klar gelegt wird:

CH=CH I >O CH=CH Furfuran	CH=CH I >S CH=CH Thiophen	CH=CH I >NH CH=CH Pyrrol
CH=N I >O CH=CH Furo-[a]-monazol, Isoxazole (S. 490)	CH=N I >S CH=CH Thio-[a]-monazol, vgl. Saccharin (S. 208)	CH=N I >NH CH=CH Pyrro-[a]-monazol, Pyrazol (S. 477)
N=CH I >O CH=CH Furo-[b]-monazol, Oxazole (S. 498)	N=CH I >S CH=CH Thio-[b]-monazol Thiazole (S. 500)	N=CH I >NH CH=CH Pyrro-[b]-monazol, Imidazole, Glyoxaline (S. 492)
CH=N I >O CH=N Furo-[aa_1]-diazol, Furazane (S. 508)	CH=N I >S CH=N Thio-[aa_1]-diazol, Piazthiole (S. 511)	CH=N I >NH CH=N Pyrro-[aa_1]-diazol, Osotriazole (S. 504)
N=N I >O CH=CH Furo-[ab]-diazol, Anhydride der o-Diazophenole (S. 141, 510)	N=N I >S CH=CH Thio-[ab]-diazol, Phenylendiazosulfide (S. 145, 511)	N=N I >NH CH=CH Pyrro-[ab]-diazol, Triazole (S. 505)
N=CH I >O N=CH Furo-[bb_1]-diazol, Oxybiazole (S. 509)	N=CH I >S N=CH Thio-[bb_1]-diazol, Thiobiazoline (S. 510)	N=CH I >NH N=CH Pyrro-[bb_1]-diazol,
N=CH I >O CH=N Furo-[ab_1]diazol, Azoxime (S. 509)	N=CH I >S CH=N Thio-[ab_1]-diazol, Azosulfime (S. 510)	N=CH I >NH CH=N Pyrro-[ab_1]-diazol Triazole (S. 506)
N=N I >O CH=N —	N=N I >S CH=N —	N=N I >NH CH=N Pyrro-[aa_1b]-triazol, Tetrazole (S. 512)
N=CH I >O N=N —	N=CH I >S N=N —	N=CH I >NH N=N Pyrro-[abb_1]-triazol Tetrazole (S. 513)
N=N I >O N=N —	N=N I >S N=N —	N=N I >NH N=N —

Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kennt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzo*derivate. Von den Furo- und Thiotriazolen, den Analogen der Tetrazole sind keine Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Synthese auch dieser wesentlich aus anorganischen Elementen bestehenden Ringe das System vervollständigt wird, ja dass es gelingt, die zum Schluss der Zusammenstellung aufgeführten rein anorganischen Ringe, z. B. den aus 4 N-Atomen und einer NH Gruppe gebildeten, darzustellen, welcher ein Ringhomologes der Stickstoffwasserstoffsäure wäre. Vom Standpunkt einer

S t i c k s t o f f c h e m i e aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen P y r a z o l e nebst ihren Benzoderivaten, den I n d a z o l e n, abgehandelt, daran schliessen sich die I s o x a z o l e mit ihren Benzoderivaten, den I n d o x a z e n e n. Es folgen dann die Glyoxaline oder I m i d a z o l e, die O x a z o l e und die T h i a z o l e, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrobasen* zusammenzufassen pflegt (vgl. S. 81, 141, 145), da sie sich aus o-Diaminen, o-Amidophenolen, o-Amidothiophenolen mit Carbonsäuren unter Wasseraustritt bilden. Bei den triheteroatomigen Ringen sind wiederum die Gruppen der Pyrrodiazole oder T r i a z o l e vorangestellt, zu deren Benzoderivaten die A z i m i d e und P s e u d o a z i m i d e gehören, an diese reihen sich die Furodiazole: F u r a z a n e, D i a z o o x y d e, O x y b i a z o l e, A z o x i m e, und die Thiodiazole: P i a z t h i o l e, P h e n y l e n d i a z o s u l f i d e, T h i o b i a z o l o n e, T h i a z i m e. Den Schluss bilden die T e t r a z o l e.

1. Pyrazolgruppe.

Das Pyrazol $C_3H_4N_2$ kann man sich vom Pyrrol abgeleitet denken durch Ersatz einer der NH-Gruppe benachbarten Methingruppe durch Stickstoff (*Pyrro-[a]-monazol*) (s. o.). Näheres über die Constitution des Pyrazols s. bei 3-Methylpyrazol S. 479. Dem Di- und Tetrahydropyrrol entsprechen ein Dihydropyrazol oder P y r a z o l i n und ein Tetrahydropyrazol oder P y r a z o l i d i n; Ketosubstitutionsproducte dieser hydrierten Pyrazole sind das Ketopyrazolin oder P y r a z o l o n, zu dessen Derivaten das Fiebermittel *Antipyrin* gehört, das Ketopyrazolidin oder P y r a z o l i d o n und das D i k e t o p y r a z o l i d i n, welche dem Butyrolactam, Pyrrolidon (S. 459) und dem Succinimid entsprechen. Die Beziehungen zwischen diesen Pyrazol- und den Pyrrolderivaten giebt die folgende Tabelle wieder:

CH=CH CH=CH >NH,	CH=CH CH_2-CH_2 >NH,	CH=CH CH_2—CO >NH,	CH_2—CH_2 CH_2—CH_2 >NH_2,	CH_2—CH_2 CH_2—CO >NH,	CH_2—CO CH_2—CO >NH
Pyrrol,	Pyrrolin,	[Pyrrolon][1]),	Pyrrolidin, Tetramethylenimid	Pyrrolidon, Butyrolactam	Diketopyrrolidin, Succinimid,
CH=N CH=CH >NH,	CH=N CH_2-CH_2 >NH,	CH=N CH_2-CO >NH,	CH_2—NH CH_2—CH_2 >NH,	CH_2—NH CH_2—CO >NH,	CO—NH CH_2—CO >NH
Pyrazol,	Pyrazolin,	Pyrazolon,	[Pyrazolidin],	[Pyrazolidon],	3,5-Diketopyrazolidin.

Pyrazol $C_3H_4N_2$, Schmp. 70°, Sdep. 187°, entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. **23**, 1105), besser aus seinen Carbonsäuren durch CO_2-Abspaltung (B. **26**, R. 282). Es ist eine schwache

1) Die in eckige Klammern eingeschlossenen Stammkörper sind nur in ihren Derivaten bekannt.

Base und giebt unbeständige Salze, verbindet sich nicht mit Jodmethyl; ammoniak. Silberlösung fällt Pyrazolsilber $C_3H_3N_2Ag$, das dem Pyrrolkalium (S. 455) entspricht. Das Platindoppelsalz $(C_3H_4N_2.HCl)_2 PtCl_4$ geht bei 200—210° unter Abgabe von 4 Mol. HCl in $(C_3H_3N_2)_2 PtCl_2$ über (B. **26**, R. 185), n-Acetylpyrazol Sdep. 156°, n-Benzoylpyrazol Sdep. 281° mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Pyrazol (B. **28**, 716).

Man bezeichnet die Derivate des Pyrazols in folgender Weise:

3 CH=N ╲2
| NH 1 (oder n); die Zahlenfolge geht also von der Imidgruppe aus
4 CH=CH╱5

über das zweite Stickstoffatom.

1. Homologe Pyrazole bilden sich nach folgenden Methoden:

1) Aus den Hydrazonen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen. Die Reactionen verlaufen unter Wasserabspaltung meist sehr glatt, beim Erwärmen der Ketone mit den Hydrazinen:

$C_6H_5CO.CH_2.CO.CH_3 + C_6H_5NH.NH_2 = $ $C_6H_5.C—CH=C.CH_3$ / N——NC_6H_5 $+ 2H_2O$

Benzoylaceton — 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol

Aus den unsymmetrischen β-Diketoverbindungen entstehen dabei 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem gewählten Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmetylpyrazol die 1,5,3-Verbindung. Aus Oxalyldiketonen (I, 501; II, 380) wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*: RC=CH—C—C—CH=CR / C_6H_5N——N N——NC_6H_5 erhalten (A. **278**, 295).

2) Aus den homologen Pyrazolcarbonsäuren (S. 481) durch CO_2-Abspaltung.

3) Aus Pyrazolinen (S. 482) durch H-Abspaltung. Oft entstehen bei Reactionen, welche Pyrazoline erwarten lassen s. o.) Pyrazole, so bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Epichlorhydrin (S. 477, 479):

$CH_2—CH—CH_2Cl$ (╲O╱) $+ NH_2.NHC_6H_5$ ⟶ $CH_2—CH=CH$ / NH——$N.C_6H_5$ $\xrightarrow{-2H}$ $CH—CH=CH$ / N——NC_6H_5

Epichlorhydrin — (n-Phenylpyrazolin) — n-Phenylpyrazol

4) Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Destillation mit Zinkstaub oder P_2S_5 (B. **26**, 103):

$CH_2—CO$╲ / $CH_3.C$=N╱ NC_6H_5 $\xrightarrow{P_2S_5}$ $CH=CH$╲ / $CH_3.C$=N╱ NC_6H_5

Phenylmethylpyrazolon — Phenylmethylpyrazol

5) Einige Hydrazone von Monoketonen geben Pyrazole beim Erhitzen mit Säureanhydriden (Ch. C. **1894**, I, 586; vgl. B. **28**, 703 Anm.):

$CH_3.C=N—NHC_6H_5$ / CH_3 $+ (CH_3CO)_2O$ ⟶ $CH_3.C=N$ / $HC=C.CH_3$ $>NC_6H_5$ $+ CH_3COOH$

Acetonphenylhydrazon — 1,3,5-Phenyldimethylpyrazol.

Verhalten: Man kann die homologen Pyrazole in 3 Gruppen theilen: 1) Pyrazole mit freier Imidgruppe; 2) n-alkylsubstituirte Pyrazole, welche man aus den ersteren (oder deren Silbersalzen) mit Jodalkyl, am besten durch Destillation der mit überschüssigen Jodalkyl entstehenden Jodalkylate (B. **28**, 716), oder aus β-Diketonen mit Alkylhydrazinen erhält;

3) n-Phenylsubstituirte Pyrazole, welche mittelst Phenylhydrazinen erhalten werden und sich meist durch Beständigkeit sowie Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Alle Pyrazolhomologen sind schwache Basen, die mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid Doppelsalze bilden. Die Pt-Doppelsalze geben gleich dem Pyrazol selber, beim Erhitzen 4 HCl ab unter Bildung von R_2PtCl_2 (R = Pyrazolrest). Jodalkyle addiern sich meist zu Ammoniumverbindungen (s. o.) Oxydation mit Permanganat führt die c-alkylirten Pyrazole in Pyrazolcarbonsäuren über, im Gegensatz zu den Pyrrolen (S. 457), welche durch MnO_4K verbrannt werden (B. **22**, 172).

In n-phenylirten Pyrazolen wird häufig durch Oxydation die Phenylgruppe, besonders wenn dieselbe amidirt ist, abgespalten und durch H ersetzt. Verschieden ist das Verhalten bei der Reduction: Pyrazole mit freier Imidgruppe werden durch Reductionsmittel wenig verändert (A. **273**, 266); n-Phenylpyrazole werden zu Pyrazolinen (S. 482) reducirt, welche mit $FeCl_3$, Chromaten u. s. w. intensive Färbungen geben (Knorr'sche *Pyrazolinreaction*); bei energischer Reduction werden häufig unter Lösung der Bindung zwischen den N-Gliedern *Trimethylendiaminderivate* gebildet; in einigen n-Phenylpyrazolen wird durch Reduction die Phenylgruppe als Benzol oder dergl. abgespalten.

1) Pyrazole mit freiem Imidwasserstoff: 3-(od. 5-)**Methylpyrazol** $C_4H_6N_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C-N\overset{H}{-}N \\ CH\text{———}CH \end{matrix}$ (s. u.) Oel, Sdep. 204°, entsteht 1) aus Oxymethylenaceton und Hydrazin, 2) aus seinen Carbonsäuren, 3) ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. **279**, 217—225). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol identisch sind. Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol „*fliessende Bindungen*" besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden Bildungsweisen N-Atomen zu oscilliren vermag (vgl. S. 23) (Knorr, A. **279**, 188), ein Verhalten, welches durch die obige Formulirung des Methylpyrazols ausgedrückt werden soll. 3,5-**Dimethylpyrazol** $\overline{NH-N{=}C(CH_3)-CH{=}C(CH_3)}$, Schmp. 107°, Sdep. 220°, aus Acetylaceton und aus 1,3,5-Phenyldimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der C_6H_5-Gruppe* B. **25**, R. 163, 744). 3,4,5-**Trimethylpyrazol** $\overline{NH-N{=}C(CH_3)-C(CH_3){=}C(CH_3)}$, Schmp. 138°, Sdep. 233°, aus Methylacetylaceton, 3,4,4,5-**Tetramethylpyrazol** $\overline{N{=}C(CH_3)-C(CH_3)_2-C(CH_3){=}N}$ Schmp. 50—55°, Sdep. 243°, aus Dimethylacetylaceton (A. **279**, 244, 247). 3-(bez. 5)-**Phenylpyrazol** $\begin{matrix} C_6H_5C-N\overset{H}{-}N \\ CH\text{———}CH \end{matrix}$, Schmp. 78°, entsteht aus Benzoylacetaldehyd (S. 283) (B. **28**, 696); das isomère 4-**Phenylpyrazol**, Schmp. 228°, aus 1,4-Phenylpyrazolcarbonsäure (A. **279**, 254; B. **27**, 3247; **28**, 223, 699). 3,5-**Phenylmethylpyrazol** $\overline{NH-N{=}C(CH_3)-CH{=}C(C_6H_5)}$, Schmp. 128°, Sdep. 317° aus Benzoylaceton (B. **279**, 248).

2) n-Alkylpyrazole: n-(od. 1-) **Methylpyrazol** $C_3H_3N_2.CH_3$, Sdep. 127°, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. **26**, R. 281; **28**, 716); 1,3-**Dimethylpyrazol** $C_3H_2(CH_3)N_2.CH_3$, Sdep. 150° (A. **279**, 231); 1,3,5-**Trimethylpyrazol** $C_3H(CH_3)_2N_2CH_3$, Schmp. 37°, Sdep. 170°, aus Chloroform mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirend, und 1,3,4,5-**Tetramethylpyrazol** $C_3(CH_3)_3N_2.CH_3$,

Sdep. 190—193^0, entstehen auch aus Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Methylhydrazin (A. **279**, 232, 235).

3) n-Phenylpyrazole: n- (oder 1-) **Phenylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, Schmp. 11^0, Sdep. 246^0, spec. Gew. 1,1125, entsteht aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin (s. o.), sowie aus seinen Carbonsäuren; bei der Reduction giebt es Phenylpyrazolin neben Trimethylenphenyldiamin **n-Tolylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_7H_7$, Schmp. 33^0, Sdep. 259^0, giebt ähnlich Trimethylentolyldiamin (Gaz. ch. ital. **18**, 354). **1-Phenyl-3-methylpyrazol** $C_6H_5.N_N{=}C(CH_3)_CH{=}CH$, Schmp. 37^0, Sdep. 255^0, *Jodmethylat,* Schmp. 144^0, aus Phenylmethylpyrazolon (s. S. 478 u. A. **238**, 203; B. **24**, 648), sowie aus Oxymethylenaceton neben dem isomeren **1-Phenyl-5-methylpyrazol** $C_6H_5N_N{=}CH_CH{=}C(CH_3)$ Oel, Sdp. 255^0, *Jodmethylat,* Schmp. 296^0 u. Z. (S. 478). **γ-Phenyl-4-methylpyrazol** $C_6H_5N_N{=}CH_C(CH_3){=}CH$, Sdep. 266^0, entsteht aus dem Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols durch Umlagerung (B. **26**, R. 327). **1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol** $C_3(CH_3)_2HN_2.C_6H_5$, Sdep. 273^0, aus Acetylaceton giebt bei der Reduction Dimethylpyrazol (S. 449) und Benzol, daneben 1-Tetrahydrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, das durch Oxydation in Dimethylpyrazol und Adipinsäure zerlegt wird (B. **26**, R. 246). **1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol,** Sdep. 278^0 aus Oxymethylenmethyläthylketon CHOH= $C(CH_3)_CO.CH_3$ (B. **25**, R. 943). **1,3-Diphenylpyrazol** $C_3H_2(C_6H_5)N_2.C_6H_5$, Schmp. 56^0, Sdep. 337^0, aus Benzoylacetaldehyd (B. **21**, 1135), **1,5-Diphenylpyrazol,** Schmp. 54^0, Sdep. 340^0 aus seiner Carbonsäure (B. **25**, 3145); **1,3,-5-Triphenylpyrazol** $C_3H(C_6H_5)_2N_2.C_6H_5$; Schmp. 137^0, aus Dibenzoylmethan (B. **21**, 1205); **1,4,5-Triphenylpyrazol,** Schmp. 212^0, aus seiner Carbonsäure (B. **26**, 1881).

2. Halogen-, Nitro-, Amidopyrazole, Pyrazolsulfosäuren: Halogene substituiren die H-Atome im Pyrazol, am leichtesten wirkt Brom ein; am festesten gebunden sind die Halogene in 4-Stellung. Ebenso treten beim Sulfuriren und Nitriren des Pyrazols die NO_2 und SO_3H Gruppe in den Kern; n-phenylirte Pyrazole werden im Phenylkern nitrirt und sulfirt, n-Sulfophenylpyrazolsäuren sind auch durch Einführung von Phenylhydrazinsulfosäuren in die Pyrazolsynthesen gewonnen worden (A. **278**, 296). In den Nitropyrazolen tritt der basische Charakter zurück, sie sind Säuren, die mit Na, K u. s. w. beständige Salze bilden.

Durch Reduction geben die Nitropyrazole Amidopyrazole, die in ihrem Verhalten den aromatischen Aminen gleichen. Amidopyrazole sind auch erhalten worden durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Nitrile von β-Ketoncarbonsäuren und auf Malonsäurenitril.

4-Brompyrazol $C_3H_3BrN_2$, Schmp. 97^0, **3-Methylbrompyrazol,** Schmp. 67^0 (A. **279**, 227); **1,3,5-Triphenylbrompyrazol,** Schmp. 142^0; **1-Phenyltribrompyrazol,** Schmp. 107^0. **Jodpyrazol,** Schmp. 108^0 (B. **26**, R. 281).

4-Nitropyrazol $C_3H_3(NO_2)N_2$, Schmp. 142^0; **3-Methyl-4-nitropyrazol,** Schmp. 134^0, Sdep. 325^0, wird durch Nitriren von Methylpyrazol oder von 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten (A. **279**, **228**). **4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol,** Schmp. 57^0, giebt durch Reduction:

4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol, Schmp. 103^0, das sich glatt in Diazoverbindungen und weiterhin durch Combination mit Anilinen, Phenolen u. s. w. in Azofarbstoffe überführen lässt. **1-Phenyl-3,4-aethylmethyl-5-amidopyrazol,** Schmp. 81^0, aus Methylpropionylacetonitril $C_2H_5COCH(CH_3)CN$ und Phenyl-

hydrazin (Bull. soc. ch. [4] 4, 647); **3,5-Diamidopyrazol** $C_3(NH_2)_2H_2N_2$ (?), aus Malonitril und Hydrazinacetat (B. 27, 690).

Methylpyrazolsulfosäure $C_3H_2N_2(CH_3)(SO_3H)$, Schmp. 258⁰, aus Methylpyrazol mit rauchender Schwefelsäure (A. 279, 230).

3. Oxypyrazole scheinen im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern in die isomeren Pyrazolone (S. 484) überzugehen; dagegen sind Aether der Oxypyrazole bekannt; dieselben werden durch Alkylirung der Pyrazolone, sowie durch H_2O-Abspaltung aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern (vgl. S. 484) mittelst geeigneter Reagentien erhalten.

n-Phenyl-5-aethoxypyrazol $C_6H_5N.N:CH.CH:C(OC_2H_5)$ entsteht aus seinem Carbonsäureester, der durch Condensation von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst $ZnCl_2$ gewonnen wird, durch Verseifen und CO_2-Abspaltung (B. 26, R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit HCl geht es in n-Phenylpyrazolon (Schmp. 118⁰, S. 485) über (B. 27, 407). **n-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol** $C_6H_5N.N:C(CH_3).CH:C(OCH_3)$, Sdep. 240⁰, entsteht aus Phenylmethylpyrazolon mit Diazomethan (B. 28, 1626) oder Jodmethyl und Natriummethylat neben dem isomeren Antipyrin (S. 485), ferner aus Acetessigsäuremethylester mit Phenylhydrazin und Salzsäure. **n-Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol**, Schmp. 38⁰, Sdep. 301⁰, aus Acetessigesterphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure, giebt durch Verseifen Phenylmethylpyrazolon (s. o.), durch Na und Alkohol Phenylmethylpyrazolin (B. 28, 627, 635, 706).

4. Pyrazolketone entstehen ähnlich den Thiophen-, Pyrrol- und Indolketonen durch Erhitzen der Pyrazole mit Säurechloriden: **1-Phenyl-4-acetylpyrazol** $C_3(COCH_3)H_2N_2.C_6H_5$, Schmp. 122⁰; Oxim, Schmp. 130⁰; Phenylhydrazon, Schmp. 143⁰ u. Z. **1-Phenylbenzoylpyrazol** $C_3(COC_6H_5)H_2N_2.C_6H_5$, Schmp. 123⁰; Oxim, Schmp. 143⁰; Phenylhydrazon, Schmp. 139⁰ u. Zers.

5. Pyrazolcarbonsäuren bilden sich

1) durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

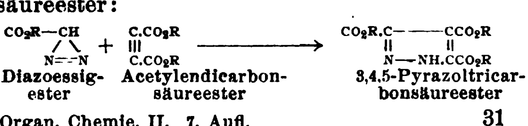
2) Synthetisch aus Carbonsäureestern von β-Diketonen oder Oxymetylenketonen mit Hydrazinen bilden sich Pyrazolcarbonsäureester:

$C_6H_5CO\,CH_2.CO.CO_2R + NH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N{-}N{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C.CO_2R$

Acetophenonoxalester — 1,3-Diphenyl-5-pyrazolcarbonsäurester.

Auch aus γ-Diketonsäureestern, die man aus Bromaceton, Bromacetophenon u. s. w. mit Natracetessigester erhält, entstehen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von β-Diketoncarbonsäureestern, die sich zu Pyrazolcarbonsäureestern condensiren (B. 26, 1881).

3) Durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dicarbonsäuren der Acetylenreihe (B. 22, 2165; A. 273, 222) entstehen Pyrazolcarbonsäureester:



Diazoessigester + Acetylendicarbonsäureester → 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäureester

Wie die Säuren der Acetylenreihe reagiren auch Monohalogensubstitutionsproducte der Acryl- und Fumarsäurereihe und α,β-dihalogensubstituirte gesättigte Säuren, wie α,β-Dibrompropionsäure, Dibrombernsteinsäure u. a. m. mit Diazoessigester.

Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen CO_2 ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche und am festesten gebunden ist die COOH Gruppe in 4-Stellung (A. **278**, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3- (od. 5-) **Pyrazolcarbonsäure** $C_3H_3N_2.COOH$, Schmp. 209° u. Z., entsteht aus 3-Methylpyrazol (S. 479), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch CO_2- und H_2-Abspaltung (A. **273**, 237). 4-**Pyrazolcarbonsäure**, Schmp. 275°, aus Pyrazoltricarbonsäure. 3,5-**Pyrazoldicarbonsäure** $C_3H_2N_2(COOH)_2$, Schmp. 289°, aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. **279**, 218; B. **25**, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. 3,4,5-**Pyrazoltricarbonsäure** $C_3HN_2(COOH)_3$, Schmp. 233°, nach Bildungsweisen 1) und 3) (S. 481).

3-**Methyl-5-pyrazolcarbonsäure** $C_3H_2(CH_3)N_2.COOH$, Schmp. 236° (B. **25**, R. 744; A. **279**, 217). 3,5-**Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(CH_3)_2COOH$, Schmp. 290° u. Z., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. **279**, 239). Zwei isomere c-**Phenylpyrazoldicarbonsäuren** $C_3(C_6H_5)HN_2(CO_2H)_2$, Schmp. 235° und 243°, sind aus Diazoessigester mit Phenylpropiol- und α-Bromzimmtsäure erhalten worden (B. **27**, 3247). n-**Phenylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H_2N_2.(C_6H_5).COOH$, 3-Säure, Schmp. 146°, und 5-Säure, Schmp. 183° (B. **24**, 1888), 4-Säure, Schmp. 220°, aus n-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. **22**, 179). n-**Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H(CH_3)N_2.C_6H_5(CO_2H)$ sind fünf Isomere bekannt geworden: 1) die 1,5,3-Säure, Schmp. 136°, entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 481 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2) der 1,3,5-Säure, Schmp. 190°, welche auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des Phenylmethyloxypyridazons (s. d.) gewonnen wird (A. **253**, 54); 3) die 1,5,4-Säure, Schmp. 166°, wird aus Oxymethylenacetessigester (A. **278**, 270) erhalten; 4) die 1,4,3-Säure, Schmp. 134°, und 5) die 1,3,4-Säure, Schmp. 192°, wurden durch halbseitige Oxydation von Phenyldimethylpyrazol dargestellt (B. **25**, R. 943; **26**, R. 245). 1,5-**Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(C_6H_5)N_2.C_6H_5(COOH)$, Schmp. 185°, aus Phenacylacetessigester (S. 481); 1-**Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure** $C_3N_2.C_6H_5(COOH)_3$, Schmp. 184° (B. **22**, 172).

Pyrazoline.

Durch Reduction mit Na und Alkohol werden die Pyrazole vornehmlich die n-Phenylpyrazole, in Dihydropyrazole oder Pyrazoline übergeführt. Pyrazoline entstehen auch durch Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde oder Ketone, indem der Aminrest des Hydrazins sich an die ungesättigte Bindung addirt:

$$\begin{array}{l}CH_2{=}CH{-}CH \\ C_6H_5NH{-}{-}{-}{-}N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2{-}CH_2{-}CH \\ C_6H_5N{-}{-}{-}{-}N\end{array}$$

Acroleïnphenylhydrazon n-Phenylpyrazolin.

Während bei manchen Hydrazonen diese Umlagerung schon bei niedriger Temperatur verläuft, vollzieht sie sich bei anderen erst bei der Destillation. Oft entsteht dabei statt des Pyrazolins oder neben demselben das entsprechende Pyrazol (vgl. S. 478).

Eine Umlagerung ähnlicher Art zeigt das Ketazin des Acetons, das Bisdimethylazimethylen, welches durch Maleïnsäure glatt in maleïnsaures Trimethylpyrazolin verwandelt wird:

$$\begin{matrix} CH_3-C{=}N-N \\ CH_3 \quad C(CH_3)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-C{=}N-NH \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Bisdimethylazimethylen 3,5,5-Trimethylpyrazolin.

Verhalten: Die Pyrazoline sind schwache Basen, die sich meist nur in conc. Säuren lösen. Sie sind weniger beständig als die Pyrazole; durch Oxydationsmittel entstehen aus ihnen sehr unbeständige Farbstoffe, die sich wahrscheinlich von Bispyrazolinen ableiten (B. **26**, 100: Knorrsche Pyrazolinreaction). Durch Reduction liefern sie häufig Trimethylendiaminderivate, besonders die n-Phenylpyrazoline.

Pyrazolin $C_3H_6N_2 = CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}NH$, Oel, Sdep. 144°, aus Acroleïn und Hydrazinhydrat (B. 28, 69); **3,5,5-Trimethylpyrazolin** $C_3H_3(CH_3)_3N_2$, Sdep. 66—69° (20 mm), aus Mesityloxyd und Hydrazin, sowie aus Bis-dimethylazimethylen (s. o.), Pikrat, Schmp. 138°, maleïnsaures Salz, Schmp. 127° (B. 27, 770); **5-Phenylpyrazolin** $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, aus Zimmtaldehydhydrazon (B. 27, 788), sowie aus seiner Dicarbonsäure (B. **26**, 261). **n-Phenylpyrazolin** $C_3H_5N_2.C_6H_5$, Schmp. 52°, Sdep. 274°, giebt mit Brom n-Phenyldibrompyrazolin $C_3H_3Br_2N_2.C_6H_5$, Schmp. 39°; **1,3,5-Triphenylpyrazolin** $C_3H_3(C_6H_5)_3N_2$, Schmp. 135°, giebt mit Brom *Triphenyltribrompyrazolin* $C_3(C_6H_5)_3Br_3N_2$, Schmp. 179°.

Pyrazolincarbonsäuren entstehen aus Diazoessigester oder Diazomethan mit den Olefinmono- und -dicarbonsäuren oder monohalogensubstituirten gesättigten Säuren (vgl. S. 481):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ / \ \backslash \\ N{=}N \end{matrix} + \begin{matrix} HC-COOR \\ \| \\ HC-COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH - CH.COOR \\ \| \quad\quad | \\ N-NH-CH.COOR \end{matrix}$$

Diazomethan Fumarsreester 4,5-Pyrazolindicarbonsreester

$$\begin{matrix} CH.CO_2R \\ / \ \backslash \\ N{=}N \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH.COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2R.C - CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ N-NH-CH.CO_2R \end{matrix}$$

Diazoessigester Acrylsreester 3,4-Pyrazolindicarbonsreester.

Die Pyrazolincarbonsäuren zeigen die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen für sich in Stickstoff und Trimethylencarbonsäuren (S. 5) zu zerfallen. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. Bei der Oxydation gehen sie in Pyrazolcarbonsäuren, beim Erhitzen ihrer Silbersalze in Pyrazole über. Bei der Reduction entstehen zum Theil Pyrazolidinderivate (S. 487) (E. Buchner, A. **273**, 214).

Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure $C_3H_4N_2(COOH)_2$, Schmp. 242° u. Zers.; **Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester** (B. 27, 1890) (s. o.); **Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester** $C_3H_3N_2(COOCH_3)_3$, Schmp. 61° und **Pyrazolin-3,4,5,5-tricarbonessigtrimethylester** $C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_3(CH_2.CO_2CH_3)$, Schmp. 105°, entstehen aus Diazoessigester mit Fumar- und Aconitsäureester; **5-Phenyl-3,4-pyrazolindicarbonsäuremethylester** (?) $C_3H_3(C_6H_5)N_2(COOCH_3)_2$, aus Zimmtester und Diazoessigester.

Pyrazolone.

Die Pyrazolone oder Ketodihydropyrazole sind die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols. Sie wurden 1883 von L. Knorr entdeckt und näher untersucht. Verschiedene Pyrazolone

sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von β-Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde dementsprechend für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht (I, 357).

Pyrazolone entstehen 1) aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern durch Alkoholabspaltung:

$$\begin{matrix} CH_3C—CH_2—COOC_2H_5 \\ N————NHC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{matrix} CH_3C—CH_2—CO \\ N————NC_6H_5 \end{matrix}$$

Phenylhydrazonacetessigester 1,3-Phenylmethylpyrazolon.

Durch wasserabspaltende Condensationsmittel, wie Salzsäure, Acetylchlorid u. a., wurden aus einer Anzahl dieser Hydrazone *Alkoxypyrazole* (S. 481) erhalten, welche weiterhin durch Verseifung der Alkoxylgruppe Pyrazolone geben. Aus einigen β-Ketonsäureesterphenylhydrazonen werden mittelst conc. Schwefelsäure *Indol*derivate (S. 469) erhalten.

Durch Condensation von Hydrazinen mit β,β-Diketondicarbonsäureestern, wie Diacetbernsteinsäureester, Oxaldiessigester entstehen Bispyrazolone (B. 28, 68 u. S. 485) wie:

$$\begin{matrix} CO\,.\,CH_2\,.\,C—C.CH_2.CO \\ N(C_6H_5)—N \quad N—N(C_6H_5) \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} (C_6H_5)N.CO.CH——CH.CO.N(C_6H_5 \\ N{=}C(CH_3) \quad C(CH_3){=}N \end{matrix}$$

Bisphenylpyrazolon (?) Bisphenylmethylpyrazolon.

2) Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone sind gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen, andrerseits zeigen sie noch die sauren Eigenschaften der β-Ketonsäureester, sie bilden daher sowohl mit Säuren wie mit Basen unbeständige Salze. Mit den β-Ketonsäurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reactionsfähigkeit der zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen CH_2-Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzyliden*verbindungen, mit salpetriger Säure bilden sie *Isonitroso-* oder *Nitroso*derivate, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azo*verbindungen u. a. m. (vgl. B. 27, 782; 28, 625).

Für die Constitution der Pyrazolone kommen verschiedene Formulirungen in Betracht, wie:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} N{=}CH—CH_2 \\ NH———CO \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} NH—CH{=}CH \\ NH———CO \end{matrix} \qquad \text{III.}\ \begin{matrix} NH—CH{=}CH \\ N{=\!=\!=}COH \end{matrix}$$

Vom einfachsten Pyrazolon sind 2 Isomere gefunden worden, welche vielleicht gemäss den Formeln I und II zusammengesetzt sind; ebenso wurden auf verschiedenen Wegen 2 isomere den Formeln I und II entsprechende n-Phenylpyrazolone erhalten; der Formel II entspricht ferner das wichtigste Glied dieser Gruppe, das Antipyrin (S. 485). Vielfach ist es jedoch schwierig eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Formulirungen zu treffen. Von der Hydroxylform (III) der Pyrazolone leiten sich die Alkoxypyrazole ab (S. 481); dieselben entstehen auch aus Pyrazolonen durch verschiedene Alkylirungsmethoden neben den isomeren nach Formel II konstituirten n-Alkylderivaten (B. 28, 706, 1626).

Pyrazolon $CO.CH_2.CH{:}N.NH$ (?), Sdep. 156° entsteht aus Propiolsäureester oder Cumalinsäure (I, 481) mit Hydrazin, ferner aus der 4-Py-

razoloncarbonsäure (S. 485) u. a. m. (B. 27, 791; J. pr. Ch. 51, 43). Das isomere sog. **Isopyrazolon** CO.CH:CH.NH.NH (?) Schmp. 165° wird aus der 3-Pyrazoloncarbonsäure gewonnen (B 27, 1662; 28, 988).

3-Methylpyrazolon $C_3(CH_3)H_3ON_2$, Schmp. 215°, wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. 39, 132).

n-Phenylpyrazolone: $CO.CH_2.CH:N.NC_6H_5$, Schmp. 118°, entsteht aus n-Phenyl-3- und -4-pyrazoloncarbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon, $CH:CH.CO.NH.NC_6H_5$, Schmp. 154°, aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinander folgende Behandlung mit Brom und Kalilauge, u. a. m. (B. 28, 35, 630; J. pr. Ch. 52, 138).

n-Phenyl-3-methylpyrazolon $CO\ CH_2.C(CH_3):N.NC_6H_5$, Schmp. 127°, aus Acetessigester oder Tetrolsäure (I, 284) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderinat (A. 238, 147). Es giebt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $CO.C(:CHC_6H_5).C(CH_3):N.NC_6H_5$, Schmp. 107° mit N_2O_3 ein Isonitrosoderivat $CO.C(NOH).C(CH_3):N.NC_6H_5$, Schmp. 157°, das durch Oxydation Nitro- durch Reduction Amidophenylmethylpyrazolon liefert; letzteres wird auch durch Reduction von Phenylmethylpyrazolonazobenzol gewonnen, durch Oxydation giebt das Amidoderivat sog. Rubazonsäure $C_{20}H_{17}N_5O_2$, Schmp. 181°, eine roth gefärbte Verbindung, die im Verhalten an die Purpursäure (I, 493) in der Harnsäuregruppe erinnert. Ueberführung des Amidopyrazolons in Keto- und Oxyphenylmethylpyrazolon s. B. 27, R. 813.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid giebt Phenylmethylpyrazolon unter Vereinigung von 2 Mol.: Pyrazolblau
$$\begin{matrix} C_6H_5N-CO-C & = & C-CO-NC_6H_5 \\ N = CCH_3 & & CH_3C = N \end{matrix},$$
das in Constitution und Verhalten dem Indigoblau (S. 469) ähnlich ist; gelinde Oxydationsmittel wie Phenylhydrazin und dergl., lassen das um 2 H-Atome reichere Bisphenylmethylpyrazolon entstehen, welches auch aus Phenylmethylpyrazolonsilber mit Jod sowie aus dem Diphenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters (I, 509), gewonnen wird (vgl. S. 484). Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht Phenylmethylmethoxypyrazol (S. 481), daneben in geringer Menge das isomere Antipyrin (vgl. B. 28, 1626).

Antipyrin, 1,2,3-Phenyldimethylpyrazolon $\begin{matrix} C_6H_5N-CO-CH \\ CH_3N - CCH_3 \end{matrix}$ Schmp. 114° wird als jodwasserstoffsaures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. 238, 160; B. 20, R. 609):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ CH_3NH \end{matrix} + \begin{matrix} ROCO.CH_2 \\ COCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5N-CO-CH \\ CH_3N - CCH_3 \end{matrix}.$$

Antipyrin ist eine starke einsäurige Base, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In der Heilkunde findet es als geschätztes Antipyreticum Anwendung; dem Antipyrin ähnlich wirkte dessen salicylsaures

Salz, das **Salipyrin**, sowie das homologe **Tolypyrin** oder γ-Tolyldimethylpyrazolon u. a. K.

Vom Antipyrin aus sind ganz ähnliche Derivate erhalten worden wie von Phenylmethylpyrazolon (vgl. auch B. **28**, 623). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Antipyrin unter Rückbildung von Phenylmethylhydrazin gespalten. Beim Erhitzen von Antipyrin mit Natrium in Toluol, unter Durchleiten von CO_2 wird die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gelöst unter Bildung von β-Methylamidocrotonsäureanilid (B. **25**, 769):

$$\begin{matrix} C_6H_5N-CO-CH \\ CH_3N\text{———}CCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH-CO-CH \\ CH_3NH\text{———}CCH_3 \end{matrix},$$

also eine ähnliche Ringspaltung wie die der Pyrazoline zu Trimethylendiaminen (S. 483).

Isomer mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist das **1-Phenyl-5-methylpyrazolon** $CH_3C{=}CH_CO_NH_NC_6H_5$, Schmp. 167°, welches durch Oxydation mit $FeCl_3$ aus dem entsprechenden Pyrazolidon (S. 487) gewonnen wird; (vgl. auch B. **28**, R. 78), durch Methylirung giebt es das mit Antipyrin isomere *giftige* **Isantipyrin**, (B. **25**, R. 376; **28**, 629).

Pyrazoloncarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von β-Keto- oder Aldehydodicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in CO_2 und Pyrazolone.

Pyrazolon-3-carbonsäure $CO_CH_2_C(COOH){=}N_NH$, Zers. 250°, der Methylester, Schmp. 227°, aus Oxalessigsäuremethylester oder Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazin (B. **25**, 3442; **26**, 1722), giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung $CO_C(NOH).C(COOH){=}N_NH$, Schmp. 201°, welche mit Hydrazinhydrat behandelt, das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure liefert. Das Anhydrid dieser Säure, Zers. 126°, stellt einen symmetrischen dicyclischen Kern dar:

$$\begin{matrix} N\text{=====}C.COOH \\ NH-CO-C\text{===}N-NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} N\text{=====}C-CO-NH \\ NH-CO-C\text{=====}N \end{matrix}$$

4-Hydrazipyrazolon-3-carbonsäure Pyrazolonopyrazolon

den man auch als Dilactazams des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. **26**, 2057). Durch CO_2-Abspaltung giebt die Pyrazolon-3-carbonsäure das auch auf verschiedenen anderen Wegen (S. 484) erhaltene Pyrazolon (Sdep. 156°). **Pyrazolon-4-carbonsäure** $CO\text{-}CH(COOH)_CH{=}N_NH$, der Aethylester, Schmp. 181°, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester $(CO_2R)_2CH.CH{:}C(CO_2R)_2$ mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid; die Säure giebt leicht durch CO_2-Abspaltung ein mit dem aus der 3-Säure gewonnenen isomeres Pyrazolon, Schmp. 165° (S. 485) (B. **28**, 988).

1-Phenylpyrazolon-4-carbonsäure $CO_CH(COOH)_CH{=}N_NC_6H_5$, Schmp. 93° u. Z., ihr Aethylester, Schmp. 118°, entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester (I, 480) und Phenylhydrazin. Die isomere **1-Phenyl-3-pyrazoloncarbonsäure**, Schmp. 181°, entsteht in Form ihres Esters aus Oxalessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 485) (B. **28**, 41).

Pyrazolidine.

Die Derivate des Tetrahydropyrazols oder **Pyrazolidine** gehen meist sehr leicht in Pyrazolinderivate über, **haben**

daher reducirende Eigenschaften. Das einfachste Pyrazolidin ist noch nicht bekannt:

n-Phenylpyrazolidin $\overset{NH\text{———}NC_6H_5}{CH_2.CH_2.CH_2}$ Oel, Sdep. 160° (20 mm), entsteht aus Trimethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin (B. **26**, R. 402). Es geht schon durch den Luftsauerstoff in Phenylpyrazolin über; mit Jodmethyl und Alkali bildet es: **1-Phenyl-2-methylpyrazolidin** $CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)NC_6H_5$, Sdep. 175—180° (90 mm), durch Reduction des entsprechenden Pyrazolidons entsteht **1-Phenyl-3-methylpyrazolidin** (B. **26**, 107). **1,3,5-Triphenyl-2-methylpyrazolidin**, Schmp. 110°, entsteht durch Reduction von Triphenylpyrazoljodmethylat mit Natrium und Alkohol.

Pyrazolidincarbonsäuren sind durch Reduction von Pyrazolincarbonsäuren erhalten worden (B. **26**, R. 282).

Ketoderivate der Pyrazolidine: 1) **Pyrazolidone** entstehen aus β-Halogenfettsäuren oder α,β-Olefincarbonsäuren mit Hydrazinen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin ist ein zweifacher Verlauf der Reaction möglich, je nachdem sich die secundäre oder die tertiäre Gruppe des Hydrazins mit der Carboxylgruppe der betreffenden Säure umsetzt:

$$1)\quad CH_3CH{:}CHCOOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5} \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.CO \\ NH\text{——}NC_6H_5 \end{matrix}$$

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

$$2)\quad CH_3CHBr.CH_2COOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5} \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.CO \\ C_6H_5N\text{——}NH \end{matrix}$$

1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon

Die so entstehenden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolidone nur basische, die 1-Phenyl-3-pyrazolidone dagegen auch saure Eigenschaften besitzen; durch Oxydation geben die Pyrazolidone leicht Pyrazolone, durch Reduction mit Natrium und Alkohol z. Th. Pyrazolidine (s. o.).

Pyrazolidon $CH_2.CH_2.CO.NH.NH$, Sdep. 133—135°, aus Acrylsäure und Hydrazin, ist lediglich Base, durch Oxydation bildet es leicht Pyrazolon (J. pr. Ch. **51**, 73). **1-Phenyl-5-pyrazolidon** $CO.CH_2.CH_2.NH.NC_6H_5$, Schmp. 78°, entsteht aus β-Halogenpropionsäuren mittelst Natriumformylphenylhydrazin oder aus Acrylsäure mit Phenylhydrazin in Toluollösung (B. **28**, 626), ist nur Base und giebt durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° (S. 485); das isomere **1-Phenyl-3-pyrazolidon** $CH_2.CH_2CO.NH.NC_6H_5$, Schmp. 119—121°, aus β-Halogenpropionsäuren mit freiem Phenylhydrazin gewonnen (B. **24**, R. 234), besitzt auch saure Eigenschaften und liefert durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp. 154°.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon, Schmp. 84°, Sdep. 321°, aus Crotonsäure und Phenylhydrazin oder sym. β-Phenylhydrazidobuttersäure (B. **27**, R. 687), Base, giebt leicht 1,3-Phenylmethylpyrazolon; durch Methylirung liefert es **1,2,3-Phenyldimethylpyrazolidon**, *Hydroantipyrin*, Schmp. 146°, das sich nicht durch Oxydation in Antipyrin überführen lässt (B. **26**, 103). **1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon**, Schmp. 127°, aus as-β-Phenylhydrazidobuttersäure, hat auch saure Eigenschaften; durch Oxydation entsteht 1,5-Phenylmethylpyrazolon (S. 485).

2) Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydrazide der Malonsäuren: **3,5-Diketopyrazolidin**, *Malonylhydrazin* $\overset{|}{C}O.CH_2.CO.NH.\overset{|}{N}H$ Oel, aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. **28**, R. 159); **1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin**, *Malonylphenylhydrazin*, Schmp. 192°, aus Malonestersäurephenylhydrazid (B. **25**, 1506).

2. Indazole.

Wie den Pyrrolen die Benzopyrrole oder Indole, so entsprechen den Pyrazolen Benzopyrazole oder Indazole.

Es giebt zwei isomere Reihen von N-alkylirten Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten α-Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten N-Atom; folglich muss in den isomeren n-Alkylindazolen der Alkylrest an dem zweiten (β-) N-Atom stehen und dem einfachsten Indazol, von dem sie sich ableiten, folgende Formel zukommen: $C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}NH$. Der hypothetische Grundkörper der Isindazole: $C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}N$ ist daher das eigentliche Benzopyrazol.

Indazole entstehen 1) aus den o-Hydrazinzimmtsäuren (S. 273) durch Erhitzen (E. Fischer u. Tafel, A. **227**, 303):

$$C_6H_4{<}{}^{CH=CH.COOH}_{NH-NH_2} \longrightarrow C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}NH \; (+\; CH_3COOH)$$

o-Hydrazinzimmtsäure — Indazol.

Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrozimmtsäure bildet; dieses würde einen siebengliedrigen Ring enthalten (vgl. S. 434). Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

2) Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch H_2O-Austritt:

$$C_6H_4{<}{}^{CO.COOH}_{NH.NH_2} \longrightarrow C_6H_4{<}{}^{C-COOH}_{N}{>}NH$$

o-Hydrazinphenylglyoxylsäure — Indazolcarbonsäure.

3) Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 171) entstehen n-Phenylindazole (B. **24**, 961; **27**, 2899):

$$C_6H_4{<}{}^{CH_2-NHC_6H_5}_{NO_2} \xrightarrow{H} C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}NC_6H_5$$

o-Nitrobenzylanilin — n-Phenylindazol.

4) Ferner entstehen Indazole aus o-Diazotoluolverbindungen (B. **26**, 2349) durch vorsichtige Zersetzung:

a) $$NO_2.C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{N=NCl} \longrightarrow NO_2.C_6H_3{<}{}^{CH}_{N}{>}NH$$

p-Nitro-o-diazotoluolchlorid — p-Nitroindazol.

b) $$C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{N=N.NHC_7H_7} \longrightarrow C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}NH \; (+\; NH_2.C_7H_7)$$

Toluol-o-diazotoluid — Indazol.

Isindazole entstehen 1) aus o,α-Alkylhydrazinzimmtsäuren oder o,α-Alkylhydrazinacetophenonen:

$$C_6H_4\left<{CH:CH.COOH \atop NR.NH_2}\right. \rightarrow C_6H_4\left<{CH \atop N—R}\right>N\,; \qquad C_6H_4\left<{CO.CH_3 \atop NR.NH_2}\right. \rightarrow C_6H_4\left<{C—CH_3 \atop N—R}\right>N$$

2) Aus o-Amidoketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. 26, 1903):

$$C_6H_4\left<{C(CH_3):NOH \atop NH_2}\right. + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4\left<{C{<}{CH_3 \atop } \atop N{<}COCH_3}\right>N$$

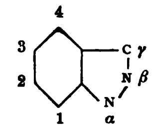
o-Amidoacetophenonoxim $\qquad$ α,γ-Acetylmethylisindazol.

3) An die Pyrazolsynthesen erinnert die Bildung eines Isindazolderivats aus dem Phenylhydrazon des o,p-Dinitrophenylglyoxylsäureesters (B. 22, 319):

$$NO_2.C_6H_3\left<{C(CO_2R):N.NHC_6H_5 \atop NO_2}\right. + KOH = NO_2.C_6H_3\left<{C{<}CO_2R \atop N{<}C_6H_5}\right>N + NO_2K + H_2O$$

2-Nitro-n-phenyl-γ-isindazolcarbonsäureester.

Eigenschaften: Indazole sind meist krystallinische, schwach basische Körper, welche gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig sind; β-Phenylindazol wird durch Chromsäure zu Azobenzolcarbonsäure gespalten. Hydroprodukte bilden sich nur schwierig. Die freie Imidgruppe wird durch Jodalkyl bei 100° alkylirt. Die Isindazole gleichen im Allgemeinen den Indazolen. Die Substituenten, des Pyrazolrings werden mit Iz α-, β-, γ-, die des Benzolrings mit Bz 1-, 2-, 3-, 4- bezeichnet:



Indazol $C_7H_6N_2$, Schmp. 146°, Sdep. 270°, entsteht ausser nach den oben angegebenen Reactionen auch durch Diazotiren von o-Amidobenzaldehyd (B. 25, 1754); mit NO_2Na giebt es Nitrosoindazol $C_7H_5N_2.NO$, Schmp. 74°. **γ-Methylindazol** $C_7H_6(CH_3)N_2$, Schmp. 113°, Sdep. 281°, aus o-Hydrazinacetophenon giebt mit Acetylchlorid β-Acetyl-γ-methylindazol $C_7H_4(CH_3)N_2.COCH_3$, Schmp. 72° (B. 24, 2380), mit Jodmethyl β,γ-Dimethylindazol $C_7H_5(CH_3)N_2.CH_3$, Schmp. 80°. **β-Phenylindazol** $C_7H_5N_2.C_6H_5$, Schmp. 84°, Sdep. 345°, liefert mit JCH_3 ein Jodmethylat, Schmp. 188°, und wird durch CrO_3 zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt (B. 24, 3058, 27, 48). **Bz-2-Nitroindazol** $NO_2.C_6H_3(CN_2H_2)$, Schmp. 181°, entsteht beim Diazotiren von Nitro-o-toluidin neben Nitrokresol (B. 26, 2349).

γ-Indazolcarbonsäure $C_7H_5N_2.COOH$, Schmp. 259° u. Z., entsteht aus o-Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 254) gewonnen wird, und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. 26, 217); die Indazolcarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in Indazol und CO_2. **γ-Indazolessigsäure** $C_7H_5N_2.CH_2CO_2H$, Schmp. 169° u. Zers., entsteht durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure und giebt beim Erhitzen γ-Methylindazol und CO_2.

α,γ-Dimethylisindazol $C_6H_4\left<{C{<}CH_3 \atop N{<}CH_3}\right>N$, Schmp. 36°, wird durch Reduction von Nitroso-o-äthylamidoacetophenon erhalten; **α,β-Acetylmethylisindazol** C_7H_4

$(CH_3)N_2.COCH_3$, Schmp. 103° (B. **26**, 1903), **α-Aethyl-γ-isindazolessigsäure** $C_7H_4(CH_2.COOH)N_2.C_2H_5$, Schmp. 132°, aus Nitroso-o-äthylamidozimmtsäure.

Hydroïndazolderivate: **β-Phenyldihydroïndazol** $C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>NC_6H_5$, Schmp. 138°, wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, **Bz-Nitro-α-phenyldihydroindazol-γ-carbonsäure** $NO_2.C_6H_3<^{CH.COOH}_{N.C_6H_5}>NH$, Schmp. 235°, durch Reduction von Nitrophenylindazolcarbonsäure (A. **264**, 149) gewonnen.

Indazolon oder *Benzopyrazolon* ist das innere Anhydrid oder Lactazam der o-Hydrazinbenzoësäure $C_6H_4<^{CO}_{NH}>NH$ (A. **212**, 333).

Benzodipyrazolone sind das **Hexahydrobenzodipyrazolon** $NH<^{CO}_{N}>C_6H_4<^{CO}_{N}>NH$, Schmp. 257°, aus Succinylobernsteinsäureester und Hydrazin und **Dicarbobenzodi-n-phenylpyrazolon** $(COOH)_2C_6\left(^{-CO}_{-NH}>NC_6H_5\right)_2$ aus Hydrochinontetracarbonsäureester und Phenylhydrazin (Am. Ch. J. **12**, 379).

3. Isoxazolgruppe.

Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro-[α]-monazol entsprechende Azol des Furfurans: *Furo-[α]-monazol.* Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole; wie letztere aus den Hydrazonen von β-Diketoverbindungen, so entstehen die Isoxazole aus den Monoximen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch H_2O-Abspaltung (Claisen, B. **24**, 3906):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.\underset{\substack{\| \\ N-OH}}{C}-CH_2-CO.C_6H_5 & \longrightarrow & C_6H_5\underset{\substack{\| \\ N}}{C}-CH=\underset{\substack{| \\ O}}{C}.C_6H_5 \end{array}$$

Benzoylacetophenonmonoxim α-γ-Diphenylisoxazol.

Eigenschaften: Diejenigen Isoxazole, in denen die benachbarte Methingruppe des N-Glieds substituirt ist, sind sehr beständige Körper; ist diese CH-Gruppe nicht substituirt, so tritt sehr leicht, besonders unter dem Einfluss von Na-alkoholat, *Umlagerung* in Nitrile von β-Ketonsäuren ein:

$$\overline{N=CH-CH=C(C_6H_5)-O} \longrightarrow N\equiv C-CH_2-C(C_6H_5)=O$$

α-Phenylisoazol Benzoylacetonitril.

Gleich den Pyrazolen sind die Isoxazole schwache Basen. Die Substituenten des hypothetischen einfachsten Isoxazols bezeichnet man nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} \gamma\ CH=N \\ \beta\ CH=CH \end{array}>O \quad (\alpha \text{ am unteren CH})$$

γ-Methylisoxazol $\overline{N=C(CH_3)-CH=CH-O}$, Sdep. 118°, ist beständig, entsteht aus Hydroxylamin und Oxymethylenaceton neben dem isomeren **α-Methylisoxazol** $\overline{N=CH-CH=C(CH_3)-O}$, Sdep. 122°, das sich leicht in Acetessigsäurenitril umlagert (B. **25**, 1787). **α,β,γ-Trimethylisoxazol** $\overline{N=C(CH_3)-C(CH_3)=C(CH_3)-O}$, Schmp. 3,5°, Sdep. 248° aus Methylacetylacet-

oxim, sowie aus Nitroäthan durch Alkali (J. Ch. Soc. 1891, 410); über Ringspaltungen durch Reduction s. B. 24, 3912.

Isoxazolcarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:

$$(CH_3)CO_CH_2_C(COOR)=N.OH \longrightarrow (CH_3)\overline{C=CH_C(COOR)=N_O}$$

Acetonoxalesteroxim — β,γ-Isoxazolcarbonsäureester,

Die freien Säuren können nicht in CO_2 und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. 24, 3908).

Bisisoxazole entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—CO—CH_2—CO—CH_3 \xrightarrow{NH_2OH} \overline{O—N=C(CH_3)—CH=C}—CO—CH_2—CO—CH_3$$

Oxalyldiaceton — Acetonyl-5-methylisoxazolylketon

$$\xleftarrow{NH_2OH}$$

$$\overline{O—N=C(CH_3)—CH=C}—\overline{C=CH—C(CH_3)=N—O}$$

Bis-γ-methylisoxazol.

Das hierbei als Zwischenproduct auftretende Acetonyl-γ-methylisoxazolylketon wird auch durch Condensation von γ-Methylisoxazol-α-carbonsäureester mit Aceton gewonnen (B. 24, 3910).

Isoxazolone: Ketoderivate des hypothetischen Dihydroïsoxazols sind die Isoxazolone, welche den Pyrazolonen oder Laktazamen entsprechen, und daher auch als *Laktazone* oder *Laktoxime* (S. 484) bezeichnet werden können; sie entstehen aus den Oximen der β-Ketonsäureester durch Alkoholabspaltung (B. 24, 140; 28, 2731 u. a. O.):

$$HO_N=C(C_6H_5)_CH_2_COOR \longrightarrow \overline{O_N=C(C_6H_5)_CH_2_CO}$$

Benzoylessigesteroxim — γ-Phenyl-α-isoxazolon, Schmp. 147°.

γ-Methylisoxazolon $\overline{O_N=C(CH_3)_CH_2_CO}$, Schmp. 170°, aus Acetessigesteroxim. **γ-Phenyl-α-imidoisoxazolin** $\overline{O_N=C(C_6H_5)_CH_C}:(NH)$, Schmp. 111°, entsteht aus Cyanacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ oder Benzodiacetonitril und Hydroxylamin (B. 27, 1095; J. pr. Ch. 47, 124). **γ-Phenyl-α-benzoyl-β-isoxazolon**, Schmp. 175°, entsteht aus Benzoylformoïn (S. 379) und Hydroxylamin (B. 25, 3468):

$$C_6H_5CO_CO_CH(OH)_CO.C_6H_5 + NH_2OH \rightarrow \overline{O_N=C(C_6H_5)_CO_CH}.COC_6H_5$$

Benzoylformoïn — Phenylbenzoyl-β-isoxazolon.

4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

Benzisoxazole oder Indoxazene entstehen aus den Oximen von o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenonen (S. 343, B. 25, 1498) (vgl. Bildungsweise 3 der Isindazole S. 489):

$$C_6H_4<^{C(C_6H_5)=NOH}_{NO_2} + ROH = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{O}>N + RNO_2 + H_2O$$

Das einfachste Indoxazen, welches sich aus Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Salicylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 490) (B. 26, 1253). **Phenylindoxazen** $C_{13}H_9NO_2$, Schmp. 84°, Sdep. 331—336°, ist sehr beständig; mit rauchender Salpetersäure liefert es ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin $C_6H_4<^{CH(C_6H_5)NH_2}_{OH}$ (B. 28, R. 604). Weitere Indoxazenderivate s. B. 27, 1452; 28, 1872. R. 290.

5. Glyoxaline oder Imidazole.

Das Glyoxalin oder Imidazol ist metamer mit dem Pyrazol; es kann wie dieses als Ring-azosubstitutionsproduct des Pyrrols (S. 475) aufgefasst und demgemäss als *Pyrro*-[b]-*monazol* $\begin{matrix} CH=CH \\ N=CH \end{matrix}>NH$ bezeichnet werden. Andrerseits kann man die Glyoxaline, ebenso wie die ringhomologen Pyrimidine (s. d.), als cyclische Amidine auffassen (I, 265).

Glyoxaline bilden sich 1) durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit NH_3 und Aldehyden (B. **15**, 2706):

$$\begin{matrix} R'.CO \\ | \\ R.CO \end{matrix} + 2NH_3 + HOC.R'' = \begin{matrix} R'.C-N \\ \| \\ R.C-NH \end{matrix}\!\!>C.R''.$$

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf theilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel $RCH_2.NH_2$; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl*-n-*benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl-μ-methyl*-n-*aethylglyoxalin* (B. **28**, R. 302).

2) Aus Acetalyl- und Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern entstehen durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von SO_4H_2 Glyoxaline liefern (B. **22**, 1353; **25**, 2354; **26**, 2204):

$$\begin{matrix} HC(OR)_2 & HN \\ | & \\ CH_2 & -NH \end{matrix}\!\!>C.SH \longrightarrow \begin{matrix} CH-N \\ \| \\ CH-NH \end{matrix}\!\!>C.SH \longrightarrow \begin{matrix} CH-N \\ \| \\ CH-NH \end{matrix}\!\!>CH$$

Acetalylthioharnstoff μ-Glyoxalinmercaptan Glyoxalin.

3) Aus Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigenthümlicher Reaction Chlorsubstitutionsproducte von Glyoxalinen, die durch Reduction Glyoxaline geben (A. **214**, 278):

$$\begin{matrix} CCl=NCH_3 \\ | \\ CCl=NCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} CCl-N<^{CH_3} \\ \| \\ CH-N \end{matrix}\!\!\geqslant CH$$

Dimethyloximidlchlorid ä-Chlor-n-methylglyoxalin.

4) Hydrobenzamid (S. 174) und ähnlich zusammengesetzte aromatische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Dihydroglyoxaline um, die leicht Glyoxaline liefern:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH=N \\ C_6H_5.CH=N \end{matrix}\!\!>CHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C-NH \\ \| \\ C_6H_5.C-NH \end{matrix}\!\!>CHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C-N \\ \| \\ C_6H_5.C-NH \end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$$

Hydrobenzamid Amarin, Triphenyldihydroglyoxalin Lophin, Triphenylglyoxalin.

5) Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 495) durch Oxydation mit MnO_4K (A. **273**, 339):

$$\begin{matrix} CH=CH-C-N \\ | \quad\quad \| \\ CH=CH-C-NH \end{matrix}\!\!>CH \longrightarrow \begin{matrix} COOH.C-N \\ \| \\ COOH.C-NH \end{matrix}\!\!>CH$$

Benzimidazol Imidazoldicarbonsäure.

Eigenschaften: Die Glyoxaline sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole; der Imidwasserstoff kann durch Metalle, vorzüglich Silber, sowie mittelst Jodalkyl durch Alkylreste ersetzt werden; die tertiären

Basen addirt energisch Jodalkyle. Beim Erhitzen lagern sich n-Alkylglyoxaline um, indem der Alkylrest an das zwischen den beiden N-Gliedern befindliche (μ-) C-Atom wandert. Acidylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten; Benzoylchlorid und Natronlauge bewirken eigenthümlicher Weise schon bei 0^0 Spaltung in Carbonsäuren und Dibenzoyldiamine:

$$\begin{matrix} CH-N \\ \| \quad\quad >CH \\ CH-NH \end{matrix} + 2C_6H_5.COCl + 2NaOH = \begin{matrix} CH-NH.COC_6H_5 \\ \| \\ CH-NH.COC_6H_5 \end{matrix} + 2NaCl + HCO_2H$$

Glyoxalin Dibenzoyldiamidoaethylen.

Gegen Reductionsmittel sind die Glyoxaline sehr beständig, auch durch Oxydationsreagentien werden sie wenig verändert; Wasserstoffsuperoxyd bildet Oxamide.

Die Stellung der Substituenten im Glyoxalin wird folgendermaassen bezeichnet: $\begin{matrix} (\alpha)\ HC-N \\ \| \quad\quad >CH\ (\mu) \\ (\beta)\ HC-NH \\ (n) \end{matrix}$; die μ-Alkylderivate benennt man auch, da sie hauptsächlich aus Glyoxal mit NH_3 und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von NH_3 auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkyloximidchloriden dargestellten eigenthümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen, die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Markwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

Glyoxalin, Imidazol $C_3H_4N_2$, Schmp. 90^0, Sdep. 263^0, neben *Glycosin* aus Glyoxal und NH_3, besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. **277**, 336), ferner aus Imidazolyl-μ-mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure gewonnen, ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure: Silbernitrat fällt *Glyoxalinsilber* $C_3H_3N_2Ag$, Jodmethyl bildet n-**Methylglyoxalin** $C_3H_3N_2.CH_3$, Schmp. -6^0, Sdep. 199^0, spec. Gew. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3) (S. 492) entsteht. n-**Phenylglyoxalin** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, Schmp. 13^0, Sdep. 276^0, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492).

μ-**Methylglyoxalin**, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin* $C_3H_3(CH_3)N_2$, Schmp. 137^0, Sdep. 267^0, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Aethylaldehyd und NH_3 gewonnen; mit Jodaethyl bildet es μ-**Methyl-n-aethylglyoxalin** $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$, Sdep. 213^0, das auch aus Diaethyloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt. μ-**Aethylglyoxalin**, *Glyoxalpropylin* $C_3H_3(C_2H_5)N_2$, Schmp. 80^0, Sdep. 268^0.

α-**Methylglyoxalin** $C_3H_3(CH_3)N_2$, Sdep. 263^0, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492) (B. **26**, 2204). α,β,μ-**Trimethylglyoxalin** $C_3(CH_3)_3N_2H$, Schmp. 183^0, Sdep. 271^0, aus Diacetyl, NH_3 und Aldehyd. α,β,μ-**Triphenylglyoxalin**, **Lophin**, Schmp. 275^0, entsteht 1) aus Benzil, Benzaldehyd und NH_3, 2) aus Hydrobenzamid durch Destillation oder Amarin durch Oxydation, 3) aus Triphenylkyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.)

durch Reduction unter NH_3-Abspaltung. Das Lophin (von λόφος, Federbusch, in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu leuchten; es spaltet sich dabei in NH_3 und Benzoësäure.

Halogenderivate der Glyoxaline bilden sich durch Substitution, ferner aus Dialkyloximidchloriden durch HCl-Abspaltung (s. o.); **Tribromglyoxalin** $C_3Br_3N_2H$, Schmp. 214°, aus Glyoxalin und Brom; **Chlor-n-methylglyoxalin** $C_3H_2ClN_2.CH_3$, Sdep. 205°, und **Chlor-n,μ-dimethylglyoxalin** $C_3HCl(CH_3)N_2.CH_3$, Sdep. 218°, aus Dimethyl- und Diaethyloximidchlorid.

Sulfhydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körper durch Condensation (S. 492): **μ-Imidazolylmercaptan** $C_3H_3(SH)N_2$, Schmp. 222° u. Z., giebt mit Jodmethyl **Imidazolyl-μ-methylsulfid** $C_3H_3(SCH_3)N_2$, Schmp. 139°, (B. **25**, 2359). **α,β-Diphenylglyoxalin-μ-mercaptan** $C_3(C_6H_5)_2HN_2(SH)$ entsteht aus Benzoïn mit Thioharnstoff (A. **284**, 8).

α,β-Glyoxalindicarbonsäure $C_3H_2(COOH)_2N_2$ aus Dioxyweinsäure, NH_3 und Formaldehyd (A. ch. ph. **24**, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. **273**, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Glyoxalin.

Hydroglyoxaline: Glyoxaline können nicht zu Hydroderivaten reducirt werden. Dihydroglyoxaline oder Glyoxalidine entstehen 1) aus Acidylderivaten des Aethylendiamins:

$$\begin{matrix} CH_2-NH.COC_6H_5 \\ | \\ CH_2-NH.COC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>C.C_6H_5 \quad (+ C_6H_5COOH).$$

2) Dihydroglyoxaline sind wahrscheinlich auch die aus Allylacetamid und Allylbenzamid mit Chlorhydraten aromatischer Basen entstehenden Substanzen (B. **28**, 1665):

$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup NH-CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown O \quad CH:CH_2 \end{matrix} + NH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N\text{———}CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown N(C_6H_5)-CH.CH_3 \end{matrix}$$

Allylbenzamid — α-Methyl-μ,n-diphenylglyoxalidin.

μ-Methylglyoxalidin, *Lysidin* $C_4H_8N_2 = \begin{matrix} CH_2-N \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>C.CH_3$, Schmp. 105°, Sdep. 195—198°, entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat; es bildet ein sehr *leicht lösliches Harnsäuresalz*, und wird daher gegen Gicht empfohlen (B. **27**, 2952). Aehnlich verhalten sich die homologen Glyoxalidine wie **μ-Aethyl-**, **μ-Propylglyoxalidin** (B. **28**, 1173, 1176).

μ-Phenylglyoxalidin, *Aethylenbenzamidin* $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, Schmp. 101°, entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. **25**, 2135).

α,β,μ-Triphenyldihydroglyoxalin, Amarin $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C-NH \\ C_6H_5.C-NH \end{matrix}\!\!>CHC_6H_5$, Schmp. 113°; aus Hydrobenzamid durch Umlagerung, bildet mit Jodalkylen: Dialkylderivate, besitzt daher zwei Imidgruppen; durch Oxydation bildet es Lophin (S. 493). Analog zusammengesetzt ist das Furfurin oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 493).

Bisglyoxalidin $(C_3H_5N_2)_2$, Schmp. 290—300°, ist das Condensationsproduct von Rubeanwasserstoff mit Aethylendiamin (B. **24**, 1846):

$$NH_2.CS-CS.NH_2 + 2NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \rightarrow \overline{NH-CH_2-CH_2-N=C} - \overline{C=N-CH_2-CH_2-NH}$$

Rubeanwasserstoff — **Bisglyoxalidin.**

Tetrahydroglyoxalidine sind aus Aethylenanilin mit Aldehyden erhalten worden (B. **20**, 732):

$$\begin{matrix} CH_2-NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2-NHC_6H_5 \end{matrix} + CHO.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5) \\ | \\ CH_2-N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CH(C_6H_5)$$

Triphenyltetrahydroglyoxalin, Schmp. 137°.

Zu den Keto-, Thio- und Imidosubstitutionsproducten von Hydroglyoxalinen gehören eine Reihe cyclischer Harnstoff-, Thioharnstoff- und Guanidinderivate, die grösstentheils schon bei den Fettkörpern beschrieben worden sind:

1) Ketoglyoxalidine, Imidazolone oder Ureïne entstehen aus α-Ureïdoketoverbindungen durch innere Condensation: **Imidazolon** $\begin{matrix} CH-NH \\ \| \\ CH-NH \end{matrix}\!\!>CO$, Schmp. 105°, entsteht aus Acetalylharnstoff (vgl. S. 492); verschiedene Ureïne werden aus Benzoïn und Benzil mit Harnstoffen erhalten (vgl. B. **25**, 2357; **27**, 1038, 1144, 2203; Gaz. chim. Ital. **19**, 563).

2) Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline sind die cyclischen Alkylenharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und *-thioharnstoff* u. a. (I, 392, 400).

3) Diketo- und Imidoketotetrahydroglyoxaline sind die Hydantoïne und Glyocyamidine, wie *Hydantoïn, Kreatinin* u. a. (I, 393, 403).

4) Triketo- und Imidodiketotetrahydroglyoxaline sind: *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* (I, 489) und das *Oxalylguanidin* (B. **26**, 2552).

6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole.

Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:

$$\begin{matrix} & CH & & & \\ CH & & C & - & N \\ | & & \| & & & CH \\ CH & & C & - & N \\ & CH & & & \end{matrix}$$

Ihre nahen Beziehungen zum Glyoxalin erhellen besonders daraus, dass Benzimidazol durch Oxydation in Glyoxalindicarbonsäure übergeführt wird (S. 492).

Bildungsweisen der Benzimidazole (vgl. S. 82):

1) Durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden oder Chloriden, unter Austritt von H_2O (Ladenburg, B. 8, 677; **11**, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4<^{NH.CO.CH_3}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NH}_{N}\!\!>C.CH_3$$

o-Phenylendiamin — Acetyl-o-phenylendiamin — μ-Methylbenzimidazol.

Auch Diacidyl-o-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. **23**, 1876; **25**, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin *Benzimidazol-μ-propionsäure* (B. **27**, 2773). Wie die o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine u. a. K.

2) Ferner entstehen Benzimidazole durch Reduction acidylirter o-Nitraniline, wobei sich ebenfalls als Zwischenproducte acidylirte o-Phenylendiamine bilden (Hobrecker, B. 5, 920):

$$C_6H_4<{NH.CO.CH_3 \atop NO_2} \longrightarrow \left[C_6H_4<{NH.CO.CH_3 \atop NH_2}\right] \longrightarrow C_6H_4<{NH \atop N}>C.CH_3$$

3) N-alkylirte Benzimidazole entstehen bei Einwirkung von *Aldehyden* auf o-Diamine (*Aldehydine* von Ladenburg, B. **11**, 590). Das wahrscheinlich zunächst auftretende Dialkyliden-o-diamin, lagert sich dabei sogleich in das n-alkylirte Imidazol um (B. **20**, 1585); als Nebenproduct bildet sich das nicht alkylirte Imidazol aus der Monalkylidenverbindung:

$$C_6H_4<{N{=}CH.CH_3 \atop N{=}CH.CH_3} \longrightarrow C_6H_4<{N \atop N}>C.CH_3 \;\; (N.CH_2.CH_3)$$

$$C_6H_4<{N{=}CH.CH_3 \atop NH_2} \xrightarrow{-2H} C_6H_4<{N \atop NH}>C.CH_3$$

Auch monalkylirte o-Diamine liefern Benzimidazole (B. **25**, 2826).

Eigenschaften: Die Benzimidazole verhalten sich den Glyoxalinen sehr ähnlich (S. 492); indessen treten die basischen Eigenschaften hinter den salzbildenden der Imidgruppe einigermassen zurück: Die Benzimidazole sind meist schon in wässrigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden; Benzoylchlorid und Natronlauge spaltet, ähnlich wie bei den Glyoxalinen, schon bei 0° den Imidazolring unter Bildung dibenzoylirter o-Diamine. Gegen Reductions- und Oxydationsreagentien sind sie beständig. Einige Benzimidazolderivate besitzen die Eigenschaft Baumwolle ohne Beizen zu färben (B. **26**, 2760), worin sie den Benzoxazolen (S. 499) und Benzothiazolen (S. 502) gleichen.

Die Zahl der bekannt gewordenen Benzimidazole ist eine grosse, vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte S. 177—210.

Benzimidazol, o-*Phenylenformamidin* $C_6H_4<{N \atop NH}>CH$, Schmp. 167°, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. **28**, R. 392) gewonnen, wird durch MnO_4K z. Th. zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt. **μ-Methylbenzimidazol**, o-*Phenylenacetamidin* $C_6H_4<{N \atop NH}>C.CH_3$, Schmp. 176°. **μ-Phenylbenzimidazol**, *Phenylenbenzamidin* $C_6H_4<{N \atop NH}>C.C_6H_5$. Schmp. 291°, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (S. 343), B. **24**, 2386).

μ-Methyltolimidazol, o-*Toluylenacetamidin* $CH_3.C_6H_3<{N \atop NH}>C.CH_3$, Schmp. 199°, aus m,p-Toluylendiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd, giebt mit Jodmethyl **n,μ-Dimethyltolimidazol**, Schmp. 142°, dann dessen Jodmethylat, Schmp. 221°; Silbernitrat fällt das Silbersalz $C_7H_6(C_2H_3N_2Ag)$; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt: $C_7H_6<{N \atop NCl}>C.CH_3 \longrightarrow C_7H_5Cl<{N \atop NH}>C.CH_3$; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt wird und erhält schliesslich **n-Chlor-μ-methyltrichlortolimidazol** $CH_3.C_6Cl_3<{N \atop NCl}>C.CH_3$.

n-Acetyl-μ-methyldimidazol $C_7H_6(C_2H_3N_2.COCH_3)$ bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, Schmp. 92°.

aus der Base mit Benzoylchlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge giebt Dibenzoyltoluylendiamin. Mit Benzaldehyd kondensirt sich das μ-Methyltolimidazol zu Cinnamyltolimidazol $C_7H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C.CH:CHC_6H_5$, mit Phtalsäureanhydrid zu einem *Phtalon* (vgl. Chinophtalon), welches durch Oxydation mit MnO_4K in *Tolimidazol-μ-carbonsäure* $C_8H_7N_2.COOH$ übergeht.

Ueber *polymere* Benzimidazole vgl. B. **25**, 2712.

Bisbenzimidazole gewinnt man durch Reduction von o-Nitrooxaniliden (A. **209**, 257):

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO-CO-NH}{NO_2 \qquad\qquad O_2N}>C_6H_4 \xrightarrow{H} C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C-C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C_6H_4$$

Bisbenzimidazol, Schmp. über 300°.

Benzobisimidazole bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbonsäuren (B. **22**, 1652):

$$CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + CH_3COOH \longrightarrow CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C.CH_3$$

o-Diamidobenzo-μ-methylimidazol Benzobis-μ-methylimidazol Schmp. 145°

Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. **25**, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte des Acetessigesters mit o-Tolylendiamin (B. **25**, 606), Aus Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin mit Methylenjodid entsteht ferner ein **Dibenzolsulfonmethylen-o-phenylendiamin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(SO_2C_6H_5)}{N(SO_2C_6H_5)}>CH_2$ Schmp. 148°, das man als Derivat des einfachsten Benzimidazolins auffassen kann; es wird jedoch beim Versuch der Abspaltung der Benzolsulfongruppen durch Salzsäure verharzt (B. **28**, R. 756).

Als Derivate von Hydrobenzimidazolen kann man die Substanzen auffassen, welche bei gemässigter Reduction mit Schwefelammonium aus acidylirten o-Nitranilinen entstehen (B. **22**, 1396):

$$C_7H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NH.COCH_3} \xrightarrow{H} C_7H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH-O}>C.CH_3$$

Aceto-o-nitrotoluid Oxy-μ-methyltolimidazol;

es sind sehr beständige Körper, die durch Zinkstaubdestillation Benzimidazole liefern.

Keto-, Thio- und Imidobenzimidazoline sind die cyclischen Phenylenharnstoffe, -thioharnstoffe und -guanidine, welche aus o-Diaminen mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder CS_2, mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodanammonium, mit Phenylsenföl und Carbodiimid entstehen (vgl. S. 82):

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + COCl_2 \text{ (oder } CSCl_2) \longrightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO \text{ (oder :S)}$$

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + C(NC_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C:NC_6H_5$$

Carbodiphenylimid Phenylenphenylguanidin.

In mancher Beziehung verhalten sich diese Körper wie Oxy-, Sulfohydro- und Amidoderivate von Benzimidazolen, und lassen daher die Wahl zwischen beiden Formeln:

$$\text{I. } C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO \text{ (S, NH)} \qquad \text{I. } C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C.OH \text{ (SH, NH}_2)$$

Harnstoff- (Lactam-)formel Imidazol- (Lactim-)formel

o-**Phenylenharnstoff**, *Benzimidazolon* $C_6H_4(N_2H_2CO)$, Schmp. 308°, entsteht auch aus o-Amidophenylurethan (B. **12**, 1296; **23**, 1047). o-**Toluylenharnstoff**, $C_7H_6(N_2H_2)CO)$, Schmp. 290°, entsteht auch aus *μ-Aethoxytolimidazol* $C_7H_6(N_2H):COC_2H_5$, Schmp. 163°, dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf o-Toluylendiamin, durch Verseifen.

o-**Phenylensulfoharnstoff**, *Thiobenzimidazolin* $C_6H_4(N_2H_2CS)$, Schmp. 298° u. Z., aus Phenylendiaminrhodanit (A. **221**, 9; **228**, 244). o-**Phenylenphenylguanidin**, *μ-Anilidobenzimidazolin* $C_6H_4(CN_3H_2.C_6H_5)$, Schmp. 188°, aus Carbodiphenylimid und o-Phenylendiamin (B. **23**, 2498).

Den Imidazolen entsprechen die Oxazole und Thiazole; wie die Imidazole als cyclische Amidine (S. 492), so können die Oxazole und Thiazole als cyclische Imidoäther und Thioimidoäther aufgefasst werden (I, 265).

7. Oxazole.

Die Oxazole der Furo[b]monazole $\left(\begin{matrix} N{=\!=}\overset{\mu}{C}H \\ \vdots \\ \underset{\beta}{C}H{-}\underset{\alpha}{C}H \end{matrix}{>}O\right)$ sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen S. 490). Oxazole entstehen 1) durch Condensation von α-Halogenketonen mit Carbonsäureamiden (B. **20**, 2576; **21**. 2195):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ \vdots \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix}{\gtrless}CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}{-}N \\ \vdots \\ CH{-}O \end{matrix}{\gtrless}CCH_3;$$

β-Phenyl-μ-methyloxazol

man kann annehmen, dass dabei das Keton und das Amid in Hydroxylform reagiren.

2) Aus Benzoïn (S. 371) und Säurenitrilen mit conc. SO_4H_2 (B. **26**, R. 496):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ \vdots \\ C_6H_5CHOH \end{matrix} + N{\equiv}CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}{-}N \\ \vdots \\ C_6H_5CH{-}O \end{matrix}{\gtrless}CCH_3$$

Benzoïn α.β-Diphenyl-μ-methyloxazol

Die Oxazole sind schwache Basen; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Carbonsäuren und Amine gespalten. Der Stammkörper der Gruppe ist nicht bekannt.

β-**Phenyloxazol** $C_3H_2(C_6H_5)NO$, Schmp. 46°, Sdep. 222°, entsteht aus Formamid und Bromacetophenon; β-**Phenyl**- und α.β-**Diphenyl-μ-methyloxazol**, Schmp. 45°, Sdep. 242° und Schmp. 44°, Sdep. 192—195° (15 mm), s. o. α-**Methyl-μ-phenyloxazol**, Sdep. 240°, aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol. NH_3 in *Phenylmethylglyoxalin* über.

Dihydrooxazole, Oxazoline entstehen durch Condensation von β-Halogenalkylamiden mittelst Alkali (B. **22**, 2220):

$$C_6H_5C{\lessgtr}\begin{matrix} NHCH_2CH_2Br \\ O \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5C{\lessgtr}\begin{matrix} N{-}CH_2 \\ \vdots \\ O{-}CH_2 \end{matrix}$$

β-Bromaethylbenzamid μ-Phenyloxazolin (Sdep. 243°).

μ-**Methyloxazolin**, Oel, *Pikrat*, Schmp. 159° (B. **23**, 2502). β-**Methyl-μ-phenyloxazolin**, Sdep. 244°, entsteht aus β-Brompropylbenzamid, ferner aus Allylbenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH:CH_2$ mit conc. SO_4H_2 (B. **26**, 2840) (vgl. Glyoxalidine S. 494).

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen-ψ-harnstoffe: **Aethylen-ψ-harnstoff**, *μ-Amidooxazolin* $\begin{matrix} CH_2{-}N \\ CH_2{-}O \end{matrix}{\gtrless}CCH_3$, Pikrat, Schmp. 158°, **Propylen-ψ-harnstoff**, *μ-Amido-*

α-methyloxazolin, Pikrat, Schmp. 186⁰, entstehen aus β-Bromaethyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. **α,β-Diphenyl-μ-amidoxazolin**, Schmp. 154⁰, aus Diphenyloxaethylamin (S. 371) mit Kaliumcyanat (B. **28**, 1899).

Derivate eines Ketotetrahydroxazols entstehen aus Carbamin-β-halogenalkylestern durch HCl-Abspaltung (B. **25**, R. 9):

$$C_6H_5NH.CO.O.CH_2.CH_2Cl \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N—CO—O \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}$$

Phenylcarbaminsäure-chloraethylester — n-Phenyl-μ-ketotetrahydrooxazol.

8. Benzoxazole.

Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren (S. 141):

$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2} + CH_3CO_2H = C_6H_4<^{O}_{N}>CCH_3 + 2H_2O$$

o-Amidophenol — μ-Methylbenzoxaol.

Die Benzoxazole, auch Alkenylamidophenole genannt, sind schwache Basen; durch Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Componenten zerlegt. Einige Benzoxazolderivate sind substantive Baumwollfarbstoffe (B. **28**, 1127).

Benzoxazol, *Methenylamidophenol* $C_6H_4<^{O}_{N}>CH$, Schmp. 31⁰, Sdep. 183⁰; **μ-Methylbenzoxazol**, *Aethenylamidophenol* Sdep. 201⁰. **μ-Phenylbenzoxazol**, Schmp. 103⁰, Sdep. 314—317⁰ wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. **9**, 1526; A. **210**, 384). **μ-Amidophenyltoluoxazol** $CH_3.C_6H_3<^{N}_{O}>C.C_6H_4NH_2$, Schmp. 188⁰ entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit β-Naphtol u. dergl. carmoisinrothe, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit $COCl_2$ oder $ClCO_2R$ und CS_2 oder $CSCl_2$; Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 497) kommen für diese Körper je 2 Formeln in Betracht:

$$C_6H_4<^{O}_{N}>C.(OH), \quad C_6H_4<^{O}_{N}>C(SH), \quad C_6H_4<^{O}_{N}>C(NH_2)$$

$$C_6H_4<^{O}_{NH}>CO, \quad C_6H_4<^{O}_{NH}>C{:}S, \quad C_6H_4<^{O}_{NH}>C{:}NH$$

μ-Oxybenzoxazol, μ-Thiobenzoxazol, μ-Amidobenzoxazol.

Von den beiden Formen des μ-Oxybenzoxazols leiten sich isomere Alkylverbindungen ab, die man als *Laktim*- und *Laktam*äther oder O- und N-Alkylderivate unterscheiden kann; ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Amidobenzoxazolen.

μ-Oxybenzoxazol, *Carbonylamidophenol* $C_7H_5NO_2$, Schmp. 137⁰, ist löslich in Alkalien, mit Jodaethyl giebt es ein n-Aethylderivat **n-Aethylbenzoxazolon** $C_6H_4<^{O}_{N(C_2H_5)}>CO$, Schmp. 29⁰, **μ-Aethoxybenzoxazol** $C_6H_4<^{O}_{N}>COC_2H_5$ entsteht aus Imidokohlensäureäther mit o-Amidophenol (B. **19**, 2655); **μ-Thiobenzoxazol** C_7H_5NSO, Schmp. 193—196⁰, löslich in Alkalien und

Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit CS_2 neben **μ-Anilidobenzoxazol** $C_7H_5N_2O.(C_6H_5)$, Schmp. 137°, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet. **μ-Amidobenzoxazol** $C_7H_5N_2O$, Schmp. 130°, isomer mit o-Phenylenharnstoff (S. 498) entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch H_2S-Abspaltung mittelst HgO. **μ-Phenylimido-n-aethylbenzoxazolon** $C_6H_4\langle{}^{O}_{N(C_2H_5)}\rangle C{:}NC_6H_5$ entsteht aus n-Aethylbenzoxazolon (s. o.) mit Anilin (J. pr. Ch. **42**, 450).

9. Thiazole.

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die Thiazole oder *Thio*-[b]-*monazole* $\begin{matrix} \overset{(\mu)}{N{=\!=}CH} \\ CH{=\!=}CH \\ (\beta)\quad(\alpha) \end{matrix}\!\!>S$ aus den Thioamiden mit α-Halogenketoverbindungen:

$$\begin{matrix} HC{:}O \\ H_2CCl \end{matrix} + \begin{matrix} HN \\ HS \end{matrix}\!\!>C.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} HC{-}N \\ HC{-}S \end{matrix}\!\!>C.CH_3$$

Chloraldehyd Thiacetamid μ-Methylthiazol.

Ferner entstehen Thiazol und seine Homologen aus μ-Amidothiazolen (s. u.) durch salpetrige Säure und Alkohol, wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe (S. 35).

Verhalten: Wie das Thiophen vom Benzol kann man das Thiazol vom Pyridin (s. d.) ableiten, indem man ein CH=CH Gruppe durch S ersetzt denkt (S. 434). Die Thiazole zeigen dementsprechend eine ähnliche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und z. Th. auch in ihren chemischen Eigenschaften mit den Pyridinen wie die Thiophene mit den Benzolen. Die Thiazole sind tertiäre Basen und bilden mit Jodalkyl Additionsprodukte. Gegen Oxydationsmittel sind sie im allgemeinen beständig; durch Chlorsäure werden sie jedoch verbrannt.

Thiazol C_3H_3NS, Sdep. 117°, Geruch wie Pyridin, entsteht aus μ-Amidothiazol mit N_2O_3 und Alkohol; $C_3H_3NS.HCl.AuCl_3$, Schmp. 248—250° u. Z.; $C_3H_3NS.HgCl_2$, Schmp. 202—204°. **α-Methylthiazol** $C_3H_2(CH_3)NS$, Sdep. 232°, aus der Amidoverbindung sowie aus Methyloxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. **250**, 279); das isomere **μ-Methylthiazol**, Sdep. 128°, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloraceton und Thiacetamid. **Trimethylthiazol** $C_3(CH_3)_3NS$, Sdep. 167°, **α-Phenylthiazol**, Schmp 52°, Sdep. 273°. **Triphenylthiazol**, Schmp. 87°, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn oder Desylbromid.

Halogenthiazole erhält man aus Diazothiazolen (s. d.) mit conc. Hologenwasserstoffsäuren: **μ-Chlorthiazol**, Sdep. 145°, **μ-Bromthiazol**, Sdep. 171°.

μ-Amidothiazole entstehen aus α-Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ H_2CCl \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ HS \end{matrix}\!\!>C{-}NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C{-}N \\ \| \\ HC{-}S \end{matrix}\!\!>C.NH_2$$

α-Chloraceton Thioharnstoff β-Methyl-μ-amidothiazol.

Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monakylamidothiazole s. A. **265**, 110.

Die Amidothiazole sind den Anilinen ähnlich; sie können in Diazo-

verbindungen und über diese in Halogenthiazole, Thiazole, Thiazolazofarbstoffe u. s. f. übergeführt werden.

μ-Amidothiazol $C_3H_2(NH_2)NS$, Schmp. 90°, wird aus Dichloräther und Thioharnstoff dargestellt; sein Nitrat giebt mit N_2O_3 **Diazothiazolhydrat** $C_3H_2(.N{:}NOH)NS$, das mit Resorrin, Naphtol u. s. w. gelbe bis braune Azofarbstoffe bildet (A. **249**, 40). **Methyl-μ-amidothiazol** $C_3H(CH_3)(NH_2)NS$, Schmp. 42°, Sdep. 136° (30—40 mm), aus Chloraceton mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium (B. **20**, 3127); **Phenyl-μ-amidothiazol** $C_3H(C_6H_5)(NH_2)NS$ aus ω-Chloracetophenon (S. 243), giebt Phenyldiazothiazolhydrat (A. **261**, 14). **β,n-Dimethyl-μ-methylimidothiazolin** $\begin{matrix}HC—S\\ \| \\ CH_3C—N.CH_3\end{matrix}\!\!>C{:}NCH_3$, Schmp. 96°, entsteht aus Chloraceton und sym. Dimethylthioharnstoff.

Oxythiazole bilden sich aus α-Rhodanketonen mit Alkali:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\ |\\ H_2C.SCN\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5CO\quad H_2N\\ |\qquad\qquad\\ H_2C——S\end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5.C—N\\ \|\\ HC—S\end{matrix}\!\!>C(OH)$$

Rhodanacetophonon Carbaminthioacetophenon α-Phenyl-μ-oxythiazol.

β-Methyl-μ-oxythiazol $C_3H(CH_3)(OH)NS$, Schmp. 106°, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung, ferner aus Rhodanaceton mit Alkalien (A. **259**, 297; B. **25**, 3652) **α-Phenyl-μ-oxythiazol**, Schmp. 204° (A. **249**, 16) (s. o.).

Mercaptothiazole entstehen durch Erhitzen von α-Chorkëtonen mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak: **β-Methyl-μ-mercaptothiazol** $\begin{matrix}CH—S\\ \because\\ CH_3C—N\end{matrix}\!\!>C.SH$ Schmp. 90°, **β-Phenylmercaptothiazol** Schmp. 168° (B. **26**, 604).

Thiazolcarbonsäuren: ihre Ester entstehen durch Condensation von Chloracetessigester, Chloroxalessigester u. dergl. mit Thioamiden:

$$\begin{matrix}CO_2R.CHCl\\ |\\ CH_3.CO\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\ \\ NH\end{matrix}\!\!>CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CO_2R.C—S\\ \|\\ CH_3C—N\end{matrix}\!\!>C.CH_3$$

α-Chloracetessigester. Thiacetamid. Dimethylthiazol-α-carbonsäureester.

Ebenso bilden sich die Amido-, Oxy- und Mercaptothiazolcarbonsäuren nach ähnlichen Reaktionen wie die Amido-, Oxy-, Mercaptothiazole, wenn man statt der Ketonderivate die entsprechenden Ketoncarbonsäuren in die Reaktionen einführt.

β-Methylthiazol-α-carbonsäure $C_3(CH_3)HNS(COOH)$, Schmp. 257°; ihr Ester entsteht aus Amidomethylthiazolcarbonsäureester (s. u.) durch Ueberführung in Chlorthiazolcarbonsäureester und Reduktion des letzteren. **μ-Methyl-α,β-thiazoldicarbonsäure** $C_3(CH_3)(COOH)_2NS$, Schmp. 169° u. Z. aus Chloroxalessigester und Thiacetamid. **μ-Methyl-β-thiazylessigester** $C_3H(CH_3)(CH_2.CO_2R)NS$, Sdep. 239°, entsteht aus γ-Bromacetessigester und Thiacetamid.

μ-Amidothiazol-β-carbonsäure, Sulfuvinursäure $\begin{matrix}HC—S\\ \because\\ COOH.C—N\end{matrix}\!\!>C.NH_2$ (+ $2H_2O$), Zsp. 245° entsteht aus Dibrombrenztraubensäure; ihr Ester, Schmp. 173°, aus Monobrombrenztraubensäureester mit Thioharnstoff (A. **261**, 25).

μ-Amido-methylthiazol-β-carbonsäureester, Schmp. 175°, aus α-Chloracetestigester und Thioharnstoff, Diazohydrat, Schmp. 100° u. Z. **μ-Oxy-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(OH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, Schmp. 128°, entsteht aus α-Rhodanacetessigester (A. **250**, 284; **259**, 298) **μ-Mercapto-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(SH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, Schmp. 141°, aus α-Chloracetessigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak (B. **26**, R. 604).

Dihydrothiazole oder Thiazoline entstehen synthetisch aus
1) Alkylenhalogoniden und Thioamiden (B. **24**, 783):

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ SH \end{matrix}\!\!>C.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>C.CH_3.$$

2) Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Acidyl-β-bromalkylamide:

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH-CH_2 \\ \diagdown O \quad CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{P_2S_5} C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup N-CH_2 \\ \diagdown S-CH_2 \end{matrix}$$

Benzoyl-β-bromäthylamid μ-Phenylthiazolin
(B. **26**, 1328).

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole. **μ-Methylthiazolin**, Sdep. 145°, giebt beim Eindampfen mit Salzsäure β-Amidoaethylmercaptan:

$$\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-SH \\ | \\ CH_2-NH_2. \end{matrix}$$

μ-Phenylthiazolin, Sdep. 276°, liefert, bei der Oxydation Benzoyltaurin: $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>CC_6H_5 \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_2-SO_3H \\ | \\ CH_2-NH-COC_6H_5 \end{matrix}$ (B. **23**, 158). **α-Methyl-μ-tolylthiazolin** $C_3H_3(CH_3)(C_7H_7)NS$, Sdep. 295°, aus β-Brompropyltolylamid und P_2S_5. **Thiazolin-μ-mercaptan** $\begin{matrix} CH_2-N \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>CSH$, Schmp. 107°, entsteht aus Bromaethylamin und CS_2 (B. **22**, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Vinylamin $CH_2:CH.NH_2$ (B. **28**, 2932).

Amidothiazoline sind die bereits früher besprochenen Alkylenderivate des Pseudosulfoharnstoff (I, 460), welche grösstentheils durch Umlagerung von Allylthioharnstoffen (*Thiosinaminen* I, 399) gewonnen werden: **μ-Anilido-α-methylthiazolin**, n-*Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff* $C_3H_3(CH_3)NS(NHC_6H_5)$, Schmp. 117°, aus Allylphenylthioharnstoff: $\begin{matrix} CH_2{=}CH \quad HS \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>CNHC_6H_5$ (B. **22**, 2991) **μ-Piperyl-α-methylthiazolin** $C_3H_3(CH_3)NS(NC_5H_{10})$. Sdep. 277° aus Allylpiperylthioharnstoff (B. **24**, 265). **μ-Methylamido-α,β-diphenylthiazolin** $C_3H_2(C_6H_5)_2NS(NHCH_3)$, Schmp. 155°, entsteht aus Diphenyloxaethylamin (S. 371) mit Methylsenföl (B. **28**, 1900).

Derivate des Tetrahydrothiazols sind **β,μ-Diketotetrahydrothiazol** oder **Senfölessigsäure** $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>CO$, Schmp. 112°, welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. **26**, R. 324; I, 415), **β,μ-Ketoïmidotetrahydrothiazol** $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}\!\!>C{:}NH$, Schmp. 71°, aus Rhodanacetamid und concentr. SO_4H_2 und **β,μ-Diketotetrahydrothiazolessigsäure**, Schmp. 169°, welche sich aus **β,μ-Imidoketotetrahydrothiazolessigsäure** $\begin{matrix} COOH.CH_2.CH-S \\ | \\ OC-NH \end{matrix}\!\!>C{:}NH$, Schmp. 216° u. Z., bildet, dem Condensationsprodukt von Chlorbernsteinsäure mit Thioharnstoff (B. **27**, R. 742).

10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (*Anhydrobasen*) werden 1) aus o-Amidothiophenolen (S. 145) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch H_2O-Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. **13**, 1224):

$$C_6H_4<^{SH}_{NH_2} + COOH.R \longrightarrow C_6H_4<^S_N>C.R.$$

2) Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel oder Thioaniliden durch Oxydation mit Ferricyankalium:

$$\underset{\text{Thiobenzanilid}}{C_6H_5-N\!\!\searrow_{HS\nearrow}C.C_6H_5} \xrightarrow{.O} \underset{\mu\text{-Phenylbenzothiazol.}}{C_6H_4<^N_S>C.C_6H_5}$$

Auch aus Benzylamin bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel Phenylbenzothiazol, indem zunächst unter H_2S-Entwickelung Thiobenzanilid entsteht, das in obigem Sinne weiter reagirt (A. **259**, 300).

Die Benzothiazole sind schwach basische Körper von *chinolinartigem* Geruch. Durch Schmelzen mit Kali werden sie in Amidothiophenole und Carbonsäuren zerlegt. — Verschiedene Benzothiazolderivate sind wichtig als *substantive Baumwollfarbstoffe.*

Benzothiazol, *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4(NSCH)$, Sdep. 234°, aus o-Amidothiophenol und Ameisensäure oder Formanilid und Schwefel. Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol** $C_6H_4<^{CH}_N>S$, Sdep. 242°, das durch Reduktion des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure (S. 170) entsteht (B. **28**, 1028). **μ-Methylbenzothiazol** $C_6H_4(NSC_2H_3)$, Sdep. 238°, **μ-Phenylbenzothiazol**, Schmp. 114°. **μ,p-Amidophenyl-toluthiazol, Dehydrothiotoluidin** $CH_3.C_6H_3<^N_S>C.C_6H_4.NH_2$, Schmp. 191°, entsteht aus Thiotoluidin (S. 146) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*-derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiotoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrotoluidin der Körper: $CH_3C_6H_3<^S_N>C.C_6H_3<^S_N>C.C_6H_4NH_2$, die Base des Farbstoffs **Primulin.**

Eine Reihe von Benzothiazolderivaten sind aus dem sog. **Chlorphenylsenföl** oder **μ-Chlorbenzothiazol** $C_6H_4<^S_N>CCl$, Schmp. 24°, Sdep. 248°, erhalten worden, das aus Phenylsenföl mit PCl_5 entsteht. Chlorphenylsenföl liefert durch Reduktion Benzothiazol, mit Alkohol μ-Oxybenzothiazol, mit $NaOC_2H_5$ μ-Aethoxybenzothiazol, mit NaSH Sulfhydro-, mit NH_3 Amido-, mit $NH_2C_6H_5$ Anilidobenzothiazol. — **μ-Oxybenzothiazol** $C_6H_4(NSCOH)$, Schmp. 136°, entsteht auch aus Chlorkohlensäureester mit Amidothiophenol. **μ-Aethoxybenzothiazol**, *Aethoxysenföl* $C_6H_4(NSCO_2H_5)$, Schmp. 25°, Sdep. über 360°, entsteht auch aus Phenylthiourethan (S. 72) durch Oxydation mit Ferricyankalium. **μ-Sulfhydrobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.SH)$, Schmp. 179°, wird auch aus Amidothiophenol mit CS_2, ferner aus Azobenzol mit CS_2, aus Phenylsenföl mit S u. a. m. gewonnen (B. **24**, 1403). **μ-Amidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NH_2)$, Schmp. 129° (B. **13**, 11), **μ-Anilidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NHC_6H_5)$, Schmp. 159°, entsteht auch aus Azobenzol und Phenylsenföl (B. **24**, 1410).

Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazols** $\begin{matrix}N=CH\\CH=CH\end{matrix}>Se$, von welchen einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind. **μ-Methylselenazolin** $\begin{matrix}N=C(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{matrix}>Se$, Sdep. 161°, wird aus Di-acetamidoäthyldiselenid $(CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2Se)_2$ durch Behandeln mit PCl_5 gewonnen und ist ein pyridinähnlich riechendes Oel (B. **25**, 3048). **μ-Imidotetrahydroselenazol** *Aethylen-ψ-selenharnstoff* $\begin{matrix}NH-C=NH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>Se$, Oel, aus Bromäthylamin und Selencyankalium

(B. 23, 1003); ganz analog gewinnt man den ringhomologen Trimethylen-ψ-selenharnstoff $\begin{matrix} CH_2-NH-C{:}NH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2-S \end{matrix}$ (vgl. *Metathiazine*).

11. Osotriazole.

Derivate des Osotriazols, *Osotriazone* (I, 322), *Pyrro*[a,a$_1$]*diazole* $\begin{matrix} CH{=}N \\ CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!NH$ entstehen:

1) Aus den Osazenen von o-Diketoverbindungen oder den Oxydationsprodukten der Osazone, den Osotetrazonen, durch Kochen mit Säuren oder Destillation:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N-NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C{=}N-NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N-NC_6H_5 \\ | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.C{=}N-NC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \\ C_6H_5.C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$$

Benzilosazon — Benzilosotetrazon — Triphenylosotriazol.

2) Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch H_2O-Abspaltung mit Acetanhydrid oder PCl_5 (S. 110):

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N.NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C{=}N.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \\ C_6H_5.C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5;$$

auch Methylphenylhydrazone von α-Ketoximen geben Osotriazole unter Abspaltung von Methylalkohol (Pechmann A. 262, 265).

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloïdartig riechende unzersetzt destillirende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch MnO_4K zu Osotriazolcarbonsäuren oxydirt: überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

Osotriazol $C_2H_3N_3$, Schmp. 22°, Sdep. 204°, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.); Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung Osotriazolsilber $C_2H_2N_3Ag$, Benzoylchlorid gibt n-Benzoylosotriazol, Schmp. 100°. **n-Phenylosotriazol** $C_2H_2N_3.C_6H_5$, Sdep. 224°, aus seiner Carbonsäure, oder Glyoxalosotetrazon; **n-Phenylmethylosotriazol** $C_2H(CH_3)N_3.C_6H_5$, Sdep. 150° (60 mm), aus Methylglyoxal; **n-Phenyldimethylosotriazol** $C_2(CH_3)_2N_3.C_6H_5$, Sdep. 192° (60 mm), aus Dimethylglyoxal (I, 322, II. 110); **Triphenylosotriazol** $C_2(C_6H_5)_3N_3$, Schmp. 122°, aus Benzil (B. 21, 2806).

n-Phenyl-c-amido-c-methylosotriazol $C_2(CH_3)(NH_2)N_3C_6H_5$, Schmp. 83°, entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon $\begin{matrix} NH_2C{=}N.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3C{=}N.NHC_6H_5 \end{matrix}$ (B. 26, 2783; 28, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser **n-Phenylmethyloxyosotriazol** $C_2(CH_3)(OH)N_3C_6H_5$, Schmp. 141°, mit Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylcyantriazol giebt.

n-Phenyltriazolaldehyd $C_2H(CHO)N_3C_6H_5$, Schmp. 70°, wird aus seinem Oxim, Schmp. 115°, erhalten, welches aus Diisonitrosoacetonphenylhydrazon $\begin{matrix} HON{:}CH.C{=}N.NHC_6H_5 \\ CH{=}NOH \end{matrix}$ (I, 467) entsteht; durch H_2O-Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenylcyantriazol $C(CN)HN_3C_6H_5$, Schmp. 94°.

Osotriazolcarbonsäure $C_2(COOH)HN_3H$, Schmp. 211°, entsteht durch Oxydation von n-Amidophenylosotriazolcarbonsäure mit MnO_4K. Letztere Säure wird durch amidiren von **n-Phenylosotriazolcarbonsäure** $C_2(COOH)HN_3C_6H_5$, Schmp. 192°, dem Oxydationsprodukt von n-Phenylmethyltriazol, erhalten. Die Phenylosotriazolcarbonsäure wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt.

n-Phenylosotriazoldicarbonsäure $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, Schmp. 236°, aus Phenyldimethyltriazol, giebt leicht ein Anhydrid, Schmp. 184°.

Als Benzoderivate von Osotriazolen können die sog. **Pseudoazimide:** $C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{:}}>NR$ aufgefasst werden, denen man ähnliche Constitution zuschreibt wie den Indazolen $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{|}}>NH$ (S. 488); man kann sie daher auch als *Indodiazole* bezeichnen; Pseudoazimide entstehen aus o-Amidoazoverbindungen durch Oxydation (vgl. *Induline*) (B. **25**, 901 u. a. O., vgl. auch B. **27**, 2374):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N{=}NC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{O} C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{:}}>NC_6H_5$$

o-Amidoazobenzol — n-Phenyl-ψ-azimidobenzol (Schmp. 109°).

Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. **28**, 2201) bewirkt werden. Ist die Amidogruppe substituirt, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. **20**, 1174; **28**, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reduktionsmittel kann diese Reaktion leicht rückläufig gemacht werden:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NHC_6H_5\\N{=}NC_6H_5\end{matrix} \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_{10}H_6<\begin{matrix}N(OH)(C_6H_5)\\|\\N\end{matrix}>NC_6H_5$$

Benzolazonaphtylanilin — n-Diphenylnaphtalinazammoniumhydroxyd.

Aus o-Anilidonaphtalinazobenzoësäure entsteht die Carbonsäure der obigen Verbindung, welche leicht ein betaïnartiges Anhydrid: $C_{10}H_6<\overset{N(C_6H_5)-O-}{\underset{N}{:}}>N.C_6H_4.CO$ giebt (B. **28**, 338).

12. Pyrro[a,b]diazole: $\begin{matrix}CH{=}CH\\N{=}N\end{matrix}>NH$.

Isomer mit den Pseudoazimiden sind die Azimide oder Benzopyrro[a,b]diazole; durch Oxydation von Azimidotoluol entsteht Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure, welche durch CO_2-Abspaltung das Azol giebt, dessen Constitution durch diese Bildungsweise bewiesen wird (B. **26**, 2736):

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N \longrightarrow \begin{matrix}COOH.C-NH\\ \|\\ COOH.C-N\end{matrix}>N \longrightarrow \begin{matrix}HC-NH\\ \|\\ HC-N\end{matrix}>N$$

Azimidotoluol — Pyrrodiazoldicarbonsäure — Pyrrodiazol.

Pyrro[a,b]diazol, Sdep. 209°, *Benzoyl*derivat, Schmp. 111°. **Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure**, Schmp. 200° u. Z. — **n-Phenylpyrro[a,b]diazoldicarbonsäure** $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, Schmp. 150°, ist wahrscheinlich die Säure, deren Ester, Schmp. 127°, aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid entsteht (B. **26**, R. 585): $C_6H_5.N<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + \begin{matrix}C.CO_2R\\ \|\|\\ C.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}N\\ |\\ CO_2R.C{=}C.CO_2R\end{matrix}$, in ähnlicher Reaktion wie sich Pyrazoldicarbonsäureester aus Diazoessig- mit Acetylendicarbonsäureester bildet (S. 481).

Benzopyrro[a,b]diazole oder **Azimidobenzole** entstehen aus o-Diaminen mit salpetriger Säure (S. 82):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow \left(C_6H_4<\begin{matrix}N{=}NOH\\NH_2\end{matrix}\right) \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>N$$

o-Phenylendiamin — o-Amidodiazobenzol — Azimidobenzol.

Die Azoïmidobenzele zeigen nicht mehr die Unbeständigkeit der Diazo- oder Diazoamidoderivate, sondern lassen sich unzersetzt destilliren; der Imidwasserstoff kann durch Alkyle ersetzt werden, die tertiären Basen geben mit Jodalkyl Ammoniumbasen. — n-Oxyderivate der Azimidobenzole, **Azimidole**, entstehen aus o-Nitrophenylhydrazinen mit Alkali (B. 27, 3381):

$$C_6H_4<^{NH-NH_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4<^{N(OH)}_{N=\!=}>N \quad (\text{od. } C_6H_4<^{NH-N}_{N-O})$$

o-Nitrophenylhydrazin . Azimidol.

Azimidobenzol $C_6H_4(N_3H)$, Schmp. 98°, isomer mit Diazobenzolimid (S. 96). **n-Tolylazimidotoluol** $C_7H_6(N_3.C_7H_7)$, Schmp. 95°, aus o-Amidoditolylamin (B. 25, 1023) ist isomer mit *n-Tolyl-ψ-azimidotoluol* (s. o.), Schmp. 126°.

Benzoazimidol $C_6H_4(N_3OH)$, Schmp. 157°, aus o-Nitrophenylhydrazin mit Alkali (s. o.), ist eine ziemlich starke Säure, mit Jodaethyl giebt es das Jodaethylat des n-Aethylazimidobenzols.

18. Triazole.

Isomer mit Osotriazol und Pyrro-[ab]-diazol sind die Triazole oder Pyrro-[ab₁]-diazole $\begin{matrix} (3) & CH=N \\ (4) & N=CH \end{matrix}>NH\,(1)$ [(2) oben, (5) unten]. Die Triazole erinnern in ihrem Verhalten vielfach an die Pyrazole; man erhält die Formel des Triazols auch, wenn man sich im Pyrazol (S. 477) die mittelständige Methingruppe durch N ersetzt denkt.

Bildungsweisen der Triazole: 1) Aus Dicyanphenylhydrazin oder Cyanamidrazon (B. 26, 2385) entstehen Cyantriazole durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden (Aldehyde und Ketone reagiren ähnlich) (Bladin, B. 18, 1544; 25, 183):

$$\begin{matrix} CN.C=N-NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \begin{matrix} CN.C=N-NHC_6H_5 \\ NH.COCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CN.C=N \\ N=C.CH_3 \end{matrix}>NC_6H_5$$

Dicyanphenylhydrazin 3-Cyan-5-methyl-phenyltriazol.

Das als Zwischenproduct auftretende Acetylamidrazon kann man als Monohydrazon eines β-Diketons, dessen mittelständige $-CH_2-$ Gruppe durch $-NH-$ ersetzt ist, auffassen, wodurch diese Reaction mit der Bildung der Pyrazole aus den Hydrazonen der β-Diketone in Parallele tritt.

Wie Cyanamidrazon reagiren auch andere *Amidrazone* oder *Hydrazidine* (S. 116) (B. 27, 3273), wie Phenylamidrazonmethylketon (B. 26, 2782), Amidoguanidin (B. 26, 2598), Benzoylbenzenylhydrazidin (B. 27, 989) u. a. m.

2) Aus Triazolonen und Urazolen (s. d.) entstehen Triazole durch Destillation mit P_2S_5 (vgl. S. 478) (B. 25, 225; 27, R. 408):

$$\begin{matrix} CO-NH \\ N=C.CH_3 \end{matrix}>NC_6H_5 \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} CH=N \\ N=C.CH_3 \end{matrix}>NC_6H_5$$

Phenylmethyltriazolon Phenylmethyltriazol.

3) Sehr einfach ist die Darstellungsweise von Triazolen durch Condensation von Säurehydraziden mit Säureamiden (B. 27, R. 801):

$$\begin{matrix} HCO \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2.NH.CH \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC=N-NH-CH \\ NH_2 \quad\quad\quad O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH=N \\ N=CH \end{matrix}>NH$$

Formamid Formhydrazid Triazol.

Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrrodiazolen schwach basische, fast neutrale Körper; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäure; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten werden (vgl. n-Phenylpyrazole, n-Phenylosotriazole S. 479, 504).

Triazol $C_2H_3N_3$, Schmp. 121°, Sdep. 260°, entsteht 1) aus Formamid mit Formhydrazid, 2) aus Urazol durch Destillation mit P_2S_5, 3) aus seiner Carbonsäure. **3-Methyltriazol** $C_2H_2(CH_3)N_3$, Schmp. 94°, aus n-Phenyl-3-methyltriazol durch oxydative Abspaltung der C_6H_5-Gruppe (B. **25**, 225). **n-Phenyltriazol** $C_2H_2N_3C_6H_5$, Schmp. 47°, Sdep. 266°, aus seiner Carbonsäure; **n-Phenyl-3-methyltriazol** $C_2H(CH_3)N_3C_6H_5$, Schmp. 87°, Sdep. 274°, aus n-Phenylmethyltriazolon mit P_2S_5; das isomere **1,5-Phenylmethyltriazol**, Schmp. 191°, entsteht aus seiner Carbonsäure. **c-Diphenyltriazol** $C_2(C_6H_5)_2N_3H$, Schmp. 188°, entsteht aus Benzoylbenzenylhydrazidin (S. 197); **c-Difuryltriazol** $C_2(C_4H_3O)_2N_3H$, Schmp. 185°, aus Difurylhydrazidin $C_4H_3O.C{<}^{NH_2}_{N}\;{}^{HN}_{NH}{>}C.C_4H_3O$ beim Kochen mit Eisessig (B. **28**, 465).

5-Amido-3-methyltriazol $C_2(NH_2)(CH_3)N_3H$, Schmp. 148°, entsteht aus Acetylamidoguanidin $NH_2.C{<}^{NHNH_2}_{NH.CO.CH_3}$ (B. **26**, 2589), **3-Acetyl-1-phenyl-5-methyltriazol** $C_2(COCH_3)(CH_3)N_3C_6H_5$, Schmp. 89°, aus Phenylamidrazonmethylketon (B. **26**, 2787), **3-Cyan-1-phenyl-5-methyltriazol**, Schmp. 109°, aus Dicyanphenylhydrazin (s. o.).

Triazolcarbonsäuren: **Triazol-3-carbonsäure** $C_2H_2(COOH)N_3$, Schmp. 137° u. Z., durch Oxydation aus Methyltriazol und aus n-Amidophenyltriazolcarbonsäure mit MnO_4K. **n-Phenyltriazol-3-carbonsäure** $C_2H(COOH)N_3.C_6H_5$, Schmp. 184°, aus Phenylmethyltriazol, sowie durch Abspaltung von CO_2 aus **n-Phenyltriazol-3,5-dicarbonsäure** $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, welche durch Oxydation von **n-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_3.C_6H_5$, Schmp. 177°, dargestellt wird; letztere bildet sich durch Verseifen ihres Nitrils (s. o.), sowie aus Acetylphenylmethyltriazol (s. o.) durch gemässigte Oxydation.

Bistriazole werden aus Cyanphenylhydrazin (Oxhydrazidin, B. **26**, 2389) mit Säureanhydriden (B. **21**, 3063) gewonnen:

$$\underset{\text{Cyanphenylhydrazin}}{\begin{matrix}C_6H_5.NH-N\\NH_2\end{matrix}{>}C-C{<}\begin{matrix}N-NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{\text{Bis-phenylmethyltriazol.}}{C_6H_5N{<}\begin{matrix}N{=}C-C{=}N\\C(CH_3){=}N\;\;N{=}C(CH_3)\end{matrix}{>}NC_6H_5}$$

Hydrotriazolderivate: Ketoderivate von Dihydrotriazolen sind die **Triazolone**; sie entstehen aus Acetylurethan mit Phenylhydrazinen (Andreocci, B. **22**, R. 737):

$$\begin{matrix}CH_3-CO\\NH-COOR\end{matrix} + NH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3-C{=}N\\HN-CO\end{matrix}{>}NHC_6H_5$$

Die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenylhydrazin; Acetylurethan ist Acetessigester, in welchem die CH_2 Gruppe durch NH ersetzt ist (s. o.).

1-Phenyl-5-triazolon $C_6H_5\dot{N}{-}N{=}CH{-}NH{-}\dot{C}O$, Schmp. 183°, wird aus seiner Carbonsäure, das metamere **1-Phenyl-3-triazolon** $C_6H_5\dot{N}{-}NH{-}CO{-}N{=}\dot{C}H$, aus Phenylsemicarbazid $C_6H_5NH{-}NH{-}CO{-}NH_2$ und Ameisensäure (B. **26**, 2614) gewonnen. **1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon**, Schmp. 167°, Sdep. über 300° (B. **24**, R. 203), giebt durch Destillation mit P_2S_5 Phenylmethyl-

triazol, durch Oxydation mit MnO_4K: **1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure** $C_2H(COOH)ON_3.C_6H_5$, Schmp. 174° bis 180° u. Z.

Diketoderivate des Tetrahydrotriazols sind die **Urazole**, welche durch Erhitzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten, wie Allophansäureester, Biuret u. s. w., mit Hydrazinsalzen entstehen:

$$\begin{matrix} CO-NH_2 \\ NH-CO-NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{NH_2.NH_2} \begin{matrix} CO-NH \\ NH-CO \end{matrix}\!\!>NH\ (+\ 2NH_3)$$

Biuret Urazol.

Urazol, 3,5-*Diketotriazolidon* $C_2H_3O_2N_3$, Schmp. 244°, entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ (A. **283**, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit P_2S_5 bildet es Triazol. **1-Phenylurazol** $C_6H_5N_NH_CO_NH_CO$, Schmp. 263°, aus Harnstoff und Phenylhydrazin, giebt mit Jodmethyl Dimethylphenylurazol, Schmp. 90°. Das isomere **3-Phenylurazol** $C_6H_5N_CO_NH_NH_CO$, Schmp. 203°, gewinnt man aus Hydrazodicarbonamid mit HCl-Anilin (l. c.).

Ein Derivat des Diimidotetrahydrotriazols ist das **Phenylguanazol**, Schmp. 175°, das aus Phenylhydrazin mit Dicyandiamid entsteht (B. **24**, R. 650):

$$\begin{matrix} C{:}N \\ NH-C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ =NH \end{matrix} + NH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} HN{:}C-NH \\ HN-C=NH \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$$

Dicyandiamid Phenylguanazol.

14. Furazane.

Die Furazane oder *Azoxazole*, *Furo*-[a,a₁]-*diazole* $\begin{matrix} CH=N \\ CH=N \end{matrix}\!\!>O$ (I, 470) entsprechen den Osotriazolen. Wie diese aus den Osazonen (S. 504), so entstehen die Furazane aus Glyoximen, den Dioximen von o-Diketonen, oder deren Oxydationsproducten, den Glyoximhyperoxyden (B. **28**, 69) mit Alkalien:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C=NOH \\ C_6H_5.C=NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C=N-O \\ C_6H_5.C=N-O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C=N \\ C_6H_5.C=N \end{matrix}\!\!>O$$

Benzildioxim Diphenylglyoximhyperoxyd Diphenylfurazan.

Aehnlich wie wir es bei den Isoxazolen (S. 490) kennen gelernt haben, sind diejenigen Furazanderivate, in welchen die H-Atome der beiden Methingruppen substituirt sind, beständige Körper; ist eine der Gruppen frei, so tritt leicht Umlagerung in Nitrile von α-Ketonsäureoximen ein. Die Alkylfurazane lassen sich zu Furazancarbonsäuren oxydiren.

Phenylfurazan $C_2H(C_6H_5)N_2O$, Schmp. 30°, leicht flüchtig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um: $\begin{matrix} C_6H_5C=N \\ HC=N \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=NOH \\ CN \end{matrix}$ (B. **24**, 3503); gegen Säuren ist es beständig. **Dimethylfurazan** $C_2(CH_3)_2N_2O$, Schmp. —7°, Sdep. 156°, wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit NH_3 auf 160—170° gewonnen; ebenso entsteht **Methylaethylfurazan** $C_2(CH_3)(C_2H_5)N_2O$, Sdep. 170°, aus Methylaethylglyoxim. **Diphenylfurazan** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 94°, (S. 372) lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere Dibenzenylazoxim (s. u.) um (A. **264**, 180). **Dibenzoylfurazan** $C_2(COC_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 118°, aus Dibenzoylglyoximhyperoxyd (B. **26**, 529) (S. 379).

Furazancarbonsäure $C_2H(COOH)N_2O$, Schmp. 107⁰, wird durch Oxydation von **Furazanpropionsäure**, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (I, 470) erhalten; **Methylfurazancarbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$, Schmp. 74⁰ (39⁰), und **Furazandicarbonsäure** $C_2(COOH)N_2O$, Schmp. 178⁰ u. Z., entstehen aus Dimethylfurazan mit MnO_4K; die Dicarbonsäure geht, wie die Monocarbonsäure, schon beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanimidoessigsäure über.

Ueber eine **Oxyfurazancarbonsäure** s. B. 28, 753.

15. Azoxime.

Die Azoxime, *Furo*[a,b₁]*diazole* $\overset{CH=N}{\underset{N=CH}{\dot{}}}>O$, entsprechen den Triazolen oder Pyrro[ab₁]diazolen; wie diese aus Amidrazonen (S. 506), entstehen die Azoxime:

1) Aus Amidoximen mit Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden):

$$\begin{matrix} CH_3C{=}NOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ | \\ N{=}C.C_6H_5 \end{matrix}>O$$

Aethenylamidoxim — Aethenylbenzenylazoxim.

Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ entstehen *Carbonylazoxime* (Furo[ab₁]diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (B. 19, 1487; 22, 2422; 28, 2231).

2) Ferner entstehen Azoxime aus Glyoximen oder Furazanen (s. o.) durch Beckmann'sche Umlagerung (S. 372) (B. 27, R. 800):

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5.C{=}NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-C{=}NOH \\ | \\ NH-CO.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \\ N{=}C.C_6H_5 \end{matrix}>O$$

Benzildioxim — Dibenzenylazoxim.

Diaethenylazoxim $C_2(CH_3)_2N_2O$ (B. 17, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. **Aethenylbenzenylazoxim** $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$, Schmp. 41⁰. **Dibenzenylazoxim** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 108⁰, Sdep. 290⁰. **Oxalenbisazoximäthenyl** $O<\begin{matrix} N{=}C-C{=}N \\ C(CH_3){=}\dot{N} \quad \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix}>O$, Schmp. 165⁰, (B. 22, 2949).

Benzenylcarbonylazoxim $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N \\ \dot{N}H-CO \end{matrix}>O$, Schmp. 198⁰, und **Benzenylazoximthiocarbinol** $\begin{matrix} C_6H_4C{=}N \\ \dot{N}{=}C(SH) \end{matrix}>O$, Schmp. 131⁰, aus Benzenylamidoxim mit $COCl_2$ und $CSCl_2$.

16. Oxybiazole.

Von dem hypothetischen Oxybiazol oder Furo[b,b₁]diazol: $\begin{matrix} N{=}CH \\ \dot{N}{=}CH \end{matrix}>O$ leiten sich ab:

Diphenyloxybiazol, *Diphenylisazoxim* $N_2C_2(C_6H_5)_2O$, Schmp. 140⁰, isomer mit Dibenzenylazoxim (s. o.) und Diphenylfurazan, wird gleich diesen aus Benzildioxim (S. 372) erhalten (A. 252, 60):

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}NOH \\ \dot{} \\ C_6H_5C{=}NOH \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5)Cl \\ \dot{} \\ N{=}C(C_6H_5)Cl \end{matrix} \xrightarrow{NO_3Ag} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ \dot{} \\ N{=}C(C_6H_5) \end{matrix}>O$$

α-Benzildioxim — Diphenyloxybiazol

entsteht ferner auch aus Dibenzenylhydrazidin (S. 197) mit salpetriger Säure (B. 27, 984):

$$\begin{matrix} N=C(C_6H_5)NH_2 \\ \vdots \\ N=C(C_6H_5)NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} N=C(C_6H_5) \\ \vdots \\ N=C(C_6H_5) \end{matrix} > O \; (+ 2N_2 + 2H_2O).$$

Ditolyloxybiazol $N_2C_2(C_7H_7)_2O$, Schmp. 234°, aus Ditolenylhydrazidin (B. **27**, 3288).

Derivate des Dihydrooxybiazols oder Oxybiazolins sind die **Keto-**, **Thio-** und **Imidooxybiazoline**, welche sich aus Carbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine u. s. w. (S. 112, 114) mit Phosgen $COCl_2$, Thiophosgen $CSCl_2$ und Phenylisocyanchlorid $CCl_2{:}NC_6H_5$ bilden (B. **23**, 2843; **24**, 4178; **26**, 2870):

1) $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \vdots \\ NH.COCH_3 \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CO \\ \vdots \\ N=C(CH_3) \end{matrix} > O$

Acetylphenylhydrazin — n-Phenylmethyloxybiazolon, Schmp. 280°

2) $\begin{matrix} C_{10}H_7NH \\ \vdots \\ NHCONH_2 \end{matrix} + CSCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N-CS \\ \vdots \\ N=C(NH_2) \end{matrix} > O$

Naphtylsemicarbazid — n-Naphtylamidothiooxybiazolin, Schmp. 218°

3) $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \vdots \\ NH.CHO \end{matrix} + CCl_2{:}NC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-C{:}(NC_6N_5) \\ \vdots \\ N=CH \end{matrix} > O$

Formylphenylhydrazin — n-Phenyl-phenylimidooxybiazolin, Schmp. 99°.

17. Der Ring des Furo[ab]diazols $\begin{matrix} CH-O \\ \vdots \\ CH-N \end{matrix} > N$ findet sich nur condensirt mit Benzol- oder Naphtalinkernen in den sog. **Diazooxyden:**

Dichlor-o-diazophenol $C_6H_2Cl_2{<}{}^{O}_{N}{>}N$, aus Dichlor-o-amidophenol mit N_2O_3; **Nitro-o-diazophenol** $C_6H_3(NO_2){<}{}^{O}_{N}{>}N$, aus p-Nitro-o-amidophenol, verpufft bei 100° (B. **2**, 52; A. **113**, 212).

Naphtalin-2,1-diazooxyd $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[2]N \\ [1]O\end{matrix}\right\}{>}N$, Schmp. 76°, entsteht durch Oxydation einer alkalischen Diazonaphtalinlösung mit Ferridcyankalium. **6-Nitronaphtalin-2,1-diazooxyd** $C_{10}H_5(NO_2)(N_2O)$, aus 6,2-Dinitro-1-diazonaphtalin erhalten ist eine bei 145° explodirende Substanz (B. **27**, 680, 2214).

Die den Azoximen, Oxybiazolen und Diazooxyden, welche Furodiazolringe enthalten, entsprechenden Thiodiazolringabkömmlinge finden sich in den Gruppen der Azosulfime, Thiobiazole und Diazosulfide. Ein dem Furazanring analoger Thiodiazolring ist in den sog. Piazthiolen enthalten.

18. Azosulfime oder Thio[ab₁]diazole: $\begin{matrix} CH=N \\ \vdots \\ N=CH \end{matrix} > S$ entstehen aus Amidoximen mit Schwefelkohlenstoff (B. **24**, 388):

$\begin{matrix} C_6H_5C=NOH \\ \vdots \\ NH_2 \end{matrix} + CS_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=N \\ \vdots \\ N=C(SH) \end{matrix} > S$

Benzenylamidoxim — Benzenylazosulfimsulfhydrat, Schmp. 162°.

mit Phenylsenföl entstehen **Azosulfimanilide**.

Dibenzenylazosulfim $\begin{matrix} C_6H_5C=N \\ \vdots \\ N=C(C_6H_5) \end{matrix} > S$ bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Thiobenzamid (B. **25**, 1586).

19. Abkömmlinge des Thio[b,b₁]diazols $\begin{matrix} N=CH \\ \vdots \\ N=CH \end{matrix} > S$ sind die **Thiobiazoline**. Man erhält sie durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenylsulfocarbazinsäure (S. 114) oder besser deren Aether (B. **28**, 2635):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ N-CSSH \end{matrix} + CH_2O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CH_2 \\ N=C(SH) \end{matrix}\!\!>S$$

Phenylsulfocarbazinsäure — 2-Phenylthiobiazolinsulfhydrat Schmp. 112°.

Die so entstehenden Thiobiazolinsulfhydrate sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässerige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu Disulfiden; über Umsetzungen der letzteren siehe l. c.

Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazolone, Imidothiobiazoline und Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonsäuren, $COCl_2$ und CS_2 auf Thioharnstoff- und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 115) gewonnen (B. **24**, 4190; **27**, 613, 2512):

$$\begin{matrix} NH_2 \\ NH-CS.NHC_6H_5 \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} N=CH \\ NH-C:(NC_6H_5) \end{matrix}\!\!>S$$

Phenylthiosemicarbazid — c-Phenylimidothiobiazolin, Schmp. 173°.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7NH \\ NH-CS.NH_2 \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N-CO \\ N=C(NH_2) \end{matrix}\!\!>S$$

Naphtylsulfosemicarbazid — n-Naphtylamido-ψ-thiobiazolon, Schmp. 250°.

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ NH-CSSH \end{matrix} + CS_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CS \\ N=C(SH) \end{matrix}\!\!>S$$

n-Phenyldithiobiazolinsulfhydrat, Schmp. 91°.

20. Der Ring des Thio[a,a₁]diazols $\begin{matrix} C-N \\ C-N \end{matrix}\!\!>S$ bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazthiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 81) durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehen (B. **22**, 2895):

$$\begin{matrix} CH=CH-C-NH_2 \\ CH=CH-C-NH_2 \end{matrix} + SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH=CH-C-N \\ CH=CH-C-N \end{matrix}\!\!>S$$

o-Phenylendiamin — Piazthiol, Schmp. 44°, Sdep. 206°.

Die Piazthiole sind schwach basische, gegen Oxydationsmittel beständige Körper; durch Reduction werden die o-Diamine zurückgebildet.

Den Piazthiolen entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazthiolen an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!>\!Se$, Schmp. 76°, **Tolupiaselenol** $C_7H_6(N_2Se)$, Schmp. 73°, Sdep. 267°.

21. Auch vom Ring des Thio[a,b]diazols $\begin{matrix} C-C \\ N-N \end{matrix}\!\!>S$ sind nur Benzoderivate bekannt: die **Phenylendiazosulfide**, welche sich den Diazooxyden und Azoïmiden (S. 505, 510) entsprechend aus o-Amidothiophenolen mit salpetriger Säure bilden:

$$\begin{matrix} CH=CH-CNH_2 \\ CH=CH-CSH \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH=CH-C-N \\ CH=CH-C-S \end{matrix}\!\!>N$$

o-Amidothiophenol — Phenylendiazosulfid.

Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde, gleichen vielmehr den Azoïmiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben; sie gehen dabei in Diphenylendisulfide $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}\!>\!C_6H_4$ über. Die Diazosulfide sind schwache Basen und addiren Jodalkyl (A. **277**, 214).

Phenylendiazosulfid $C_6H_4N_2S$, Schmp. 35°, Sdep. 129° (10 mm). **Cumylendiazosulfid** $C_6H(CH_3)_3N_2S$, Schmp. 85°.

22. Tetrazole.

Es sind zwei isomere Reihen von Tetrazolen denkbar, die man als Pyrro-[a,a₁,b]-triazole $\begin{matrix} CH=N \\ N=N \end{matrix} > NH$ und Pyrro-[a,b,b₁]-triazole $\begin{matrix} N=CH \\ N=N \end{matrix} > NH$ unterscheiden kann. Die Synthesen bieten meist keinen ganz sicheren Anhalt für Beurtheilung der Constitution der Tetrazole. Tetrazole entstehen: 1) Aus Hydrazidinen (Amidrazonen) (S. 197), wie Benzenylhydrazidin (B. **27**, 995), Dicyanphenylhydrazin (Bladin, B. **19**, 2598), Amidoguanidin (A. **273**, 144) mit salpetriger Säure, ähnlich wie die Triazole (S. 506) aus denselben Körpern mit Carbonsäuren:

$$\begin{matrix} CN.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow \begin{matrix} CN.C{=}N \\ | \quad\quad > NC_6H_5 \\ N{=}N \end{matrix}$$

Dicyanphenylhydrazin — n-Phenyl-5-cyantetrazol.

Ein von dem Pyrro-[a,b,b₁]-triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus Phenylthiosemicarbazid mit N_2O_3 (B. **28**, 74):

$$\begin{matrix} S{:}C{-}NH{-}NH_2 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow \begin{matrix} S{:}C{-}NH \\ | \quad\quad > N \\ C_6H_5.N{-}N \end{matrix}$$

Phenylthiosemicarbazid — n-Phenyl-5-thiotetrazolin.

2) Aus Amidinen entstehen mit salpetriger Säure sog. Dioxytetrazotsäuren (S. 196), welche bei der Reduction Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren liefern; die Tetrazotsäuren sind identisch mit Tetrazolen, die nach der ersten Methode gewonnen wurden (A. **263**, 101; B. **27**, 994):

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N.NO \\ | \\ N{=}N.OH \end{matrix} (?) \xrightarrow{H} \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \quad\quad > NH \\ N{=}N \end{matrix}$$

Benzenylamidin — Dioxytetrazotsäure — Benzenyltetrazotsäure, c-Phenyltetrazol.

3) Schliesslich werden Tetrazole durch Oxydation geeigneter Tetrazoliumverbindungen, der Oxydationsproducte von Formazylverbindungen (s. u. und S. 117), erhalten.

Verhalten: Der aus einer Kette von 4 N-Atomen und einem C-Atom zusammengesetzte Tetrazolring zeigt im allgemeinen gleiche Beständigkeit wie die stickstoffärmeren Azole und das Pyrrol, z. B. können, wie beim Pyrazol und den Triazolen, n-Phenyltetrazole durch Nitriren in Nitrophenyltetrazole und die aus diesen durch Reduction gewonnene Amidophenyltetrazole durch Oxydation in Tetrazole übergeführt werden. Der schwach basische Charakter des Pyrrols ist im Tetrazol durch den Einfluss der N-Atome in den einer starken Säure übergegangen: wenn man das Pyrrol mit dem Phenol vergleicht (S. 453) kann man das Tetrazol dem Trinitrophenol zur Seite stellen. Die *Silber-* und *Kupfer*salze der Tetrazole verpuffen heftig beim Erhitzen.

Tetrazol $\begin{matrix} CH=N \\ N=N \end{matrix} > NH$, Schmp. 156°, sublimirbar, wird durch Behandeln des Diazotetrazols (s. u.) mit Alkohol (A. **287**, 243), ferner durch Oxydation von Amidophenyl-tetrazolcarbonsäure, (B. **25**, 1412), sowie von Di-p-oxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn (S. 513) mit MnO_4K gewonnen. Natriumsalz $CN_4HNa + H_2O$, Baryumsalz $(CN_4H)_2Ba + 3^1/_2H_2O$. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol in CO_2, N_2 und $2NH_3$ zerlegt.

c-Phenyltetrazol, *Benzenyltetrazotsäure* $C(C_6H_5)N_4H$, Schmp. 219° u. Z., (A. **263**, 107), wird aus Dioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen **c-Tolyl-** und **c-Furyltetrazol**, Schmp. 234°

u. Z., und 199° u. Z., aus Tolyl- bez. Furylhydrazidin (B. **28**, 465). **n-Phenyltetrazol** $CHN_4.C_6H_5$ aus seiner Carbonsäure, Oel, verpufft beim Erhitzen.

Bistetrazol $(CHN_4)_2$ (?) entsteht aus dem Additionsprodukt von Cyan und Hydrazin mit N_2O_3 (B. **26**, R. 891).

c-Amidotetrazol, *Amidotetrazotsäure* $C(NH_2)N_4H$, Schmp. 203°, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure und giebt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure **Diazotetrazol**, welches in conc. wässeriger Lösung schon bei 0° explodirt, und vielleicht folgende Constitution besitzt:

$$C{=}N{-}\overset{\cdot}{N}\begin{cases}N{=}N\\ \\ N{=}N\end{cases}$$

; mit Metalloxyden bilden sich daraus sehr beständige Salze von der Formel: $C(N{:}N.OMe)N_4Me$. Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht **Tetrazylhydrazin** $CN_4H(NHNH_2)$, Schmp. 199° u. Z. Letzteres wird durch salpetrige Säure in **Tetrazylazoïmid** $C(N_3)N_4H$, eine schön krystallisirende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. **287**, 238).

n-Phenyltetrazolcarbonsäure $C(COOH)N_4C_6H_5$, Schmp. 138°, bildet sich durch Verseifen des synthetischen **n-Phenylcyantetrazols** (s. o.)

Derivate des Pyrro-[a,b,b₁]-triazols: **1-Phenyl-5-thiotetrazolin** $S{:}\overline{C{-}NH{-}N{=}N{-}N}.C_6H_5$ (?), Schmp. 142—145° u. Z., aus Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure (s. o.), geht durch Digeriren mit Natron in das isomere **Phenyltetrazolmercaptan** $HS.\overline{C{=}N{-}N{=}N{-}N}.C_6H_5$, Schmp. 150°, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit MnO_4K liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure $C(SO_3H)N_4C_6H_5$, aus welcher durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe 1-Phenyl-5-oxytetrazol $OH.\overline{C{=}N{-}N{=}N{-}N}C_6H_5$, Schmp. 186°, entsteht.

Als **Tetrazolium**verbindungen werden die Substanzen aufgefasst, welche sich durch Oxydation von Formazylkörpern (S. 197) in ähnlicher Weise bilden, wie die Azoammoniumverbindungen (S. 505) aus den o-Anilidoazokörpern (B. **27**, 2920), und Osotetrazone aus den Osazonen (S. 504):

$$\begin{array}{l}HC{=}N{-}NHC_6H_5\\ \vert\\ N{=}N{-}C_6H_5\end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{l}HC{=}N\diagdown\\ \vert \qquad\quad NC_6H_5\\ N{=}N\diagup\\ \quad /\ \diagdown\\ OH\ C_6H_5\end{array}$$

Formazylwasserstoff n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Die Oxydation wird am besten durch Amylnitrit mit Salzsäure erreicht. Die Tetrazoliumhydroxyde sind, wie alle Ammoniumhydroxyde, starke Basen, durch Reduction mit Schwefelammonium werden sie in die Formazylverbindungen zurückgeführt.

n-Diphenyltetrazoliumchlorid $CHN_4(C_6H_5)_2Cl$, Schmp. 268° u. Z., entsteht auch durch CO_2-Abspaltung aus der **Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure** $CN_4(C_6H_5)_2Cl.CO_2H$, Schmp. 257° u. Z.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylcarbonsäureester (S. 117) und geht ebenso wie die Säure leicht in ein Betaïn:

$$\begin{array}{l}C\begin{cases}N{-}NC_6H_5\\ N{=}\overset{\cdot}{N}C_6H_5\end{cases}\\ \vert \qquad\qquad \vert\\ CO{-}{-}{-}O\end{array}$$

über. Das auf analogem Wege gewonnene **p_2-Dioxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn**, Schmp. 179° u. Z., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. **28**, 1693):

$$\begin{array}{l}C\begin{cases}N{-}N.C_6H_4.OH\\ N{=}\overset{\cdot}{N}.C_6H_4OH\end{cases}\\ \vert \qquad\qquad \vert\\ CO{-}{-}{-}O\end{array} \longrightarrow HC\begin{cases}N{-}NH\\ N{=}N\end{cases}$$

wodurch der Zusammenhang zwischen den Tetrazolen und den Tetrazoliumverbindungen nachgewiesen ist.

4. Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

1. Sechsgliedrige Ringe mit einem O-Glied. Es gehören hierher eine Reihe von cyclischen Verbindungen, welche ihrer Natur nach schon bei den Fettsubstanzen oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette abgehandelt wurden, mit denen sie genetisch verknüpft sind. Solche Verbindungen sind: die Anhydride der ε-Glycole, wie Pentylenoxyd $CH_2<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>O$ (I, 295), die δ-Lactone, wie δ-Valerolacton $CH_2<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}>O$ (I, 431), die Anhydride der Glutarsäuren, wie Glutarsäureanhydrid $CH_2<{CH_2-CO \atop CH_2-CO}>O$ (I, 444) u. a. m.

Die Lactone von δ-Oxydiolefincarbonsäuren fasst man auch unter der Bezeichnung α-**Pyrone** zusammen, während man als γ-**Pyrone** die isomeren Anhydride von Diolefin-1,3,5-dioxyketonen bezeichnet:

$$\overset{2}{CH}<{\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH} \atop CH-\underset{1}{CO}}>O \qquad CO<{CH=CH \atop CH=CH}>O$$

α-Pyron γ-Pyron.

Die Pyrone sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Erwärmen mit Ammoniak unter Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch NH in *Pyridone* oder Oxypyridine (S. 527) übergehen, z. B.:

$$CH<{CH=C(CO_2H) \atop CH-CO}>O \xrightarrow{NH_3} CH<{CH=C(CO_2H) \atop CH-CO}>NH;$$

α-Pyroncarbonsäure, Cumalinsäure — Oxypicolinsäure

$$CO<{CH=C(CH_3) \atop CH=C(CH_3)}>O \longrightarrow CO<{CH=C(CH_3) \atop CH=C(CH_3)}>NH$$

Dimethyl-γ-pyron — Lutidon, α,α₁-Dimethyl-γ-pyridon.

a. Zu den α-Pyronen gehören die sog. Cumaline: **α-Pyron, Cumalin** $C_5H_4O_2$ und **2,4-Dimethyl-α-pyron, Dimethylcumalin** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$ (I, 357) entstehen aus ihren Carbonsäuren: **Cumalinsäure** $C_5H_3O_2.CO_2H$, welche aus Aepfelsäure mit SO_4H_2 und **Dimethylcumalinsäure**, *Isodehydracetsäure* $C_5H(CH_3)_2O_2.COOH$, welche aus Acetessigester mit H_2SO_4 gewonnen wird (I, 481).

Von einem α,γ-**Pyronon** $CO<{\overset{(2)}{CH}=\overset{(3)}{CH} \atop CH_2-\underset{(1)}{CO}}>O$ leiten sich ab: *Dehydracetsäure* oder **1-Aceto-3-methylpyronon** $C_5H_2(CH_3)(COCH_3)O_2$ (I, 501), welche durch Kochen von Acetessigester und **Dehydracetcarbonsäure, 1-Aceto-3-methylpyronon-2-carbonsäure**, die aus Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird (I, 501, 486).

b. γ-Pyrone entstehen allgemein aus 1,3,5-Triketonen durch H_2O-Abspaltung (B. **24**, 111):

$$CO<{CH_2.CO.CO_2R \atop CH_2.CO.CO_2R} \longrightarrow CO<{CH=C-CO_2R \atop CH=C-CO_2R}>O$$

Acetondioxalester — Chelidonsäureester (s. u.).

Umgekehrt werden sie durch Alkalien leicht wieder in Triketone umgewandelt. Obgleich die Pyrone ein Ketonsauerstoffatom enthalten, reagiren sie nicht mit Hydroxylamin u. dgl.; vgl. auch Xanthone (S. 517).

(γ-)**Pyron**, **Pyrokoman** $C_5H_4O_2$, Schmp. 32°, Sdep. 315°, entsteht aus seinen Carbonsäuren, Koman- und Chelidonsäure, durch CO_2-Abspaltung beim Erhitzen. α,α_1-**Dimethyl-(γ-)pyron** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$, Schmp. 132° (Sublimation schon bei 80°), Sdep. 248°, entsteht aus Dehydracetsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure, oder aus seiner Dicarbonsäure (A. **257**, 253). Beim Kochen mit Baryt wird unter Ringöffnung Diacetylaceton (vgl. Dimethylfurfuran S. 445) gebildet, beim Erwärmen mit NH_3 entsteht Lutidon (S. 527).

Oxypyron, *Pyrokomen-* oder *Pyromekonsäure* $C_5H_3(OH)O_2$, Schmp. 121°, Sdep. 228°, entsteht durch Destillation seiner Carbonsäuren, Komen- und Mekonsäure; mit Basen bildet es unbeständige Salze.

Pyroncarbonsäure, *Komansäure* $C_5H_3(COOH)O_2$, Schmp. 250° u. Z., entsteht aus Chelidonsäure durch Abspaltung von CO_2; zerfällt beim Kochen mit Kalk in Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure; giebt mit NH_3: Oxypicolinsäure (S. 530). **Pyrondicarbonsäure**, **Chelidonsäure** $C_5H_2(COOH)_2O_2$, Schmp. 220°, findet sich zugleich mit Aepfelsäure im Schöllkraut, *Chelidonium maius*, (A. **57**, 274) und kann leicht aus Acetondioxalsäure durch H_2O-Abspaltung gewonnen werden; die Chelidonsäure bildet farblose Salze. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie wieder in Salze der Acetondioxalsäure oder *Xanthochelidonsäure* übergeführt, welche gelb gefärbt sind; durch Reduction entsteht Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure (I, 487) und norm. Pimelinsäure. NH_3 giebt Oxypyridindicarbonsäure (S. 530).

Oxypyroncarbonsäure, *Komensäure* $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$ aus Mekonsäure, bildet mit NH_3 Dioxypicolin- oder Komenaminsäure (S. 531), ebenso die **Oxypyrondicarbonsäure**, **Mekonsäure** $C_5H(OH)(COOH)_2O_2+3H_2O$, die sich an Morphin (s. d.) gebunden im Opium (A. **83**, 352) findet. Sie spaltet leicht CO_2 ab; mit Eisenoxydsalzen wird sie dunkelroth gefärbt.

Dimethylpyrondicarbonsäure $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O_2$; ihr Diäthylester, Schmp. 80°, entsteht aus Carbonyldiacetessigester $CO[CH(CO_2R)COCH_3]_2$ durch H_2O-Abspaltung (B. **20**, 154; vgl. auch B. **24**, R. 573).

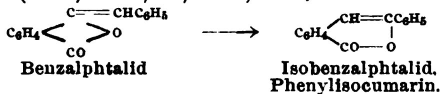
Benzoderivate des α-Pyrons sind die **Cumarine** und **Isocumarine**:

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH \\ [2]O\text{—}CO\end{cases}$ (α-) Benzopyron, Cumarin

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH \\ [2]CO\text{—}O\end{cases}$ Iso-[α]-Benzopyron, Isocumarin.

von denen die letzteren durch NH_3-Flüssigkeit mit gleicher Leichtigkeit in Benzopyridon- oder Oxyisochinolin-derivate übergeführt werden können, wie die Pyrone in Pyridone.

Cumarin und seine Homologen sind als Laktone von o-Oxyzimmtsäuren bereits im Anschluss an die letzteren (S. 275) abgehandelt worden. Isocumarine, die Laktone der den o-Ozyzimmtsäuren isomeren Benzolcarbonsäuren mit ungesättigter in β-Stellung hydroxylirter Seitenkette (S. 282), entstehen allgemein nach folgenden Methoden: 1) Benzal-, Xylal- und Alkylidenphtalide können umgelagert werden in Isobenzalphtalide oder Isocumarine (B. **20**, 2363; **24**, 3973).



Benzalphtalid — Isobenzalphtalid, Phenylisocumarin.

2) Aus den durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden auf o-Cyanbenzylcyanid entstehenden Condensationsprodukten bilden sich durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung der einen und Verseifung der anderen CN-Gruppe Isocumarine (B. **25**, 3566; **27**, 827):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2(CN)\\CN\end{cases} \xrightarrow{(RCO)_2O} C_6H_4\begin{cases}C(CN)=CR\\CN \quad\quad OOCR\end{cases} \xrightarrow{H_2O} C_6H_4\begin{cases}CH=CR\\CO-O\end{cases}$$

Vom γ-Pyron leiten sich Benzo- und Dibenzo-γ-pyrone ab, zu denen verschiedene *gelbe* Pflanzenfarbstoffe zu rechnen sind (v. Kostanecki).

Derivate des hypothetischen β-Phenylbenzo-γ-pyrons, Flavons (flavus gelb) sind das Chrysin, Fisetin, Quercetin, denen, zufolge ihren Spaltungsprodukten, wahrscheinlich folgende Formeln zukommen:

$$(HO)_2[3,5]C_6H_2\begin{cases}[1]O-CC_6H_5\\[2]CO-CH\end{cases} \quad (HO)_2[3,5]C_6H_2\begin{cases}[1]O-CC_6H_3(OH)_2\\[2]CO-C(OH)\end{cases} \quad HOC_6H_3\begin{cases}[1]O-CC_6H_3(OH)_2\\[2]CO-C(OH)\end{cases}$$

Chrysin Quercetin Fisetin.

Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$, Schmp. 275°, in Knospen verschiedener Pappelarten vorkommend, wird gespalten in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure, **Fisetin** $C_{15}H_{10}O_6$, aus dem Fisetholz von *Rhus catinus*, in Resorcin, Protocatechusäure und Glycolsäure, **Quercetin** $C_{15}H_{10}O_7$, Schmp. über 250°, durch Spaltung seines aus der Rinde von *Quercus tinctoria* erhaltenen Glycosids, Quercitrin (S. 429), sowie aus den Blüthen der Rosskastanie gewonnen, in Phloroglucin, Protocatechusäure und Glycolsäure (B. **28**, 2302).

Dibenzopyrone sind die sog. **Xanthone** (ξανθός, gelb) oder *Diphenylenketonoxyde*, die man auch als Ketoderivate des **Xanthens** oder *Methylendiphenylenoxyds* betrachten kann (B. **26**, 72):

[Strukturformeln: Xanthon (CO, O; Stellungen 1–8) und Xanthen (CH₂, O)]

Die Xanthone besitzen *chromogenen* Charakter und stehen den Thioxanthonen (S. 518), Acridonen (S. 553), Thiodiphenylaminen (S. 576) nahe. Allgemein werden sie erhalten durch Condensation von Salicylsäure mit Phenolen durch SO_4H_2, Essigsäureanhydrid u. a. (B. **21**, 502):

$$(HO)C_6H_3<^{H}_{OH} + {}^{OH.CO}_{OH}>C_6H_4 \longrightarrow (HO)C_6H_3<^{CO}_{O}>C_6H_4$$

Resorcin Salicylsäure Oxyxanthon.

Xanthen, *Methylendiphenylenoxyd* $C_{13}H_{10}O$, Schmp. 99°, Sdep. 312°, entsteht aus Xanthon und Oxyxanthonen durch Reduktion; durch Schmelzen mit Kali bildet es o-Dioxybenzophenon (S. 344). **Tetramethyldiamidoxanthen**, *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd* $(CH_3)_2NC_6H_3<^{CH_2}_{O}>C_6H_3N(CH_3)_2$, Schmp. 116°, aus Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan mit SO_4H_2 gewonnen, ist die Leukobase des Farbstoffs Pyronin (s. u.) (B. **27**, 3303). **Dinaphtoxanthen** $C_{10}H_6<^{CH_2}_{O}>C_{10}H_6$, Schmp. 199°, entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit β-Naphtol (S. 406) (B. **26**, 84).

Xanthydrol $C_6H_4{<}^{CH(OH)}_{O}{>}C_6H_4$ wird durch vorsichtige Reduktion von Xanthon erhalten; es ist eine leicht veränderliche Substanz, welche gleich dem Benzhydrol (S. 340) grosse Neigung besitzt, unter H_2O-Abspaltung in ihren Aether **Xanthydroläther** $(C_{13}H_9O)_2O$, Schmp. 200°, überzugehen (B. **26**, 1276; vgl. auch B. **28**, 2310).

Xanthon, *Diphenylenketonoxyd* $C_{13}H_8O_2$, Schmp. 174°, Sdep. 250°, entsteht aus Salicylsäurephenylester oder aus Phenylsalicylsäure (S. 216) durch conc. SO_4H_2; aus p_2-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (B. **27**, 3363); ferner aus Fluoran und Hydrofluoransäure (S. 363) durch Destillation mit Kalk (B. **25**, 2119). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali wird es zu Dioxybenzophenon (S. 344) gespalten.

Oxyxanthone $C_{13}H_7(OH)O_2$; alle 4 möglichen Isomeren sind dargestellt durch Condensation von Salicylsäure mit Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin (B. **25**, 1652, **26**, 71).

Euxanthon, **1,7-Dioxyxanthon** $HOC_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3OH$, gelbe Nadeln, Schmp. 237° (sublimirend), findet sich frei und in Verbindung mit Glucuronsäure (I, 545), als Euxanthinsäure, im *Indischgelb* (Indian yellow) und wird synthetisch durch Condensation von 2 Mol. β-Resorcylsäure oder Hydrochinoncarbonsäure mittelst $(CH_3CO)_2O$ gewonnen (B. **24**, 3982; **27**, 1989; A. **254**, 265). **Trioxyxanthon, Gentiseïn** $C_{13}H_7(OH)_3O_2(+2H_2O)$, Schmp. 315°, synthetisch aus Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin gewonnen, färbt gebeizte Baumwolle hellgelb; sein Monomethyläther ist das in der Enzianwurzel, *Gentiana lutea*, vorkommende **Gentisin** (B. **27**, 190). **Dinaphtoxanthone, Phenonaphtoxanthone** vgl. B. **25**, 1641.

Verwandt mit den Xanthonen sind die **Fluorane, Fluorone** und **Fluorime** (B. **25**, 2119; **27**, 2887):

$C_6H_4{-}CO$ $C{-}O$ $C_6H_4{<}_{O}{>}C_6H_4$	R $O{:}C_6H_3{<}^{C}_{O}{>}C_6H_4$	R $NH{:}C_6H_3{<}^{C}_{O}{>}C_6H_4$
Fluoran	Fluorone	Fluorime

welche die Stammsubstanzen der Fluoresceïnfarbstoffe sind (S. 363, 365). Zu den Fluorimen gehört auch der Farbstoff **Pyronin** $(CH_3)_2N.C_6H_3{<}^{CH}_{O}{>}C_6H_3{:}N(CH_3)_2Cl$, welches aus Dioxy-tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Wasserabspaltung und Oxydation gewonnen wird; Pyronin färbt Seide und tannirte Baumwolle schön rosa (B. **27**, 2896, 3304).

2. Sechsgliedrige Ringe mit einem S-Glied.

Sechsgliedrige Ringe, welche Schwefel als Heteroatom enthalten, liegen in den Derivate des hypothetischen

$$\begin{array}{ccc} & (\gamma)\ CH_2 & \\ (\beta_1)\ CH & & CH\ (\beta) \\ \| & & \| \\ (\alpha_1)\ CH & & CH\ (\alpha) \\ & S & \end{array}$$

Penthiophens, eines Ringhomologen des Thiophens (S. 449), vor, die bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden sind.

β-Methylpenthiophen $C_5H_5(CH_3)S$, Oel, Sdep. 134°, sp. G. 0,994 (19°), entsteht aus α-Methylglutarsäure mit P_2S_3 in ähnlicher Weise wie Thiophen aus Bernsteinsäure (S. 450) (B. **19**, 3266):

$$CH_2{<}{CH(CH_3)CO_2H \atop CH_2—CO_2H} \xrightarrow{P_2S_3} CH_3{<}{C(CH_3)=CH \atop CH==CH}{>}S$$

α-Methylglutarsäure β-Methylphenthiophen.

Es färbt sich mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure wie die Thiophene. Im übrigen ist es unbeständiger als die Thiophene und wird schon durch ganz verdünnte Chamäleonlösung verbrannt. Mit Acetylchlorid und Al_2Cl_6 giebt es: **Acetylmethylpenthiophen** $C_5H_4(COCH_3)(CH_3)S$, Sdep. 235°.

Ein Dibenzoderivat des Phenthiophens ist das

Thioxanthen oder *Methylendiphenylensulfid* $C_6H_4{<}{CH_2 \atop S}{>}C_6H_4$, Schmp. 128°, Sdep. 340°. Es bildet sich pyrogen aus Phenyl-tolylsulfid, sowie durch Reduktion mit HJ-Säure und Phosphor aus seinem Keton dem

Thioxanthon, *Benzophenonsulfid* $C_{13}H_8OS=C_6H_4{<}{CO \atop S}{>}C_6H_4$, Schmp. 207°, Sdep. 372°; letzteres, ein Analogon des Xanthons (S. 516), entsteht diesem ähnlich aus Thiophenylsalicylsäure durch SO_4H_2 (A. **263**, 1); durch Oxydation giebt es ein Sulfon: $C_6H_4{<}{CO \atop SO_2}{>}C_6H_4$.

3. Sechsgliedrige Ringe mit einem N-Glied.

I. Pyridingruppe.

Das Pyridin C_5H_5N ist die Stammsubstanz vieler Pflanzenalkaloïde. Die Pyridinverbindungen zeigen ähnlich den Benzolverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, insofern die Pyridinabkömmlinge mit Seitenketten, z. B. die Alkylpyridine $C_5H_4(CH_3)N$, $C_5H_3(CH_3)_2N$ u. s. w., wie die Alkylbenzole durch Oxydation in Carbonsäuren übergehen, ohne dass der Pyridinkern angegriffen wird. Wie bei den aromatischen Verbindungen, nimmt man zur Erklärung dieses Verhaltens in den Pyridinverbindungen einen dem sechsgliedrigen Benzolring ähnlichen aus fünf Kohlenstoffatomen und einem N-Atom bestehenden sechsgliedrigen Ring an, dessen Wasserstoffverbindung das Pyridin ist: Benzol, in dem eine CH- oder Methin-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

Für das Pyridin kommen folgende Structurformeln in Betracht: 1) die Formel von Körner und 2) die Formel von Riedel, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in der Formel von Körner das N-Atom an zwei Kohlenstoffatome, in der Formel von Riedel an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Zu dieser Formel gesellt sich 3) die von Bamberger und v. Pechmann befürwortete centrische Formel des Pyridins (B. **24**, 3151), die sich einer experimentellen Begründung entzieht (vgl. auch S. 23).

```
I        γ              II       γ              III
         CH                      CH                      CH
       //  \                   /  |  \                 /  |  \
β HC        CH β¹       β HC     |    CH β¹      HC<    |    >CH
   |        ||             ||    |    ||          |     |      |
α HC        CH α¹       α HC     |    CH α¹      HC<    |    >CH
      \\   /                 \   |   /               \  |  /
         N                       N                      N
```

Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob in dem Pyridin das N-Atom an zwei oder an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, stellte Kekulé[1]) eine Reihe von Versuchen an, ausgehend von folgender Ueberlegung. Denkt man sich in den beiden Pyridinformeln I und II die α-Wasserstoffatome durch zwei OH-Gruppen ersetzt, so wird dadurch der Zusammenhang zwischen N und den nunmehr mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelockert. Dies wird sofort einleuchtend, wenn man die C(OH)-Gruppen in die Ketoform umgelagert denkt:

```
   I1           I2           II1           II2
   CH           CH           CH            CH
  //  \        //  \        /  |  \       /  |  \
 HC    CH     HC    CH2    HC  |  CH    H2C  |  CH2
 |     ||     |     |      ||  |  ||     |   |   |
HOC    COH    CO    CO    HOC  |  COH    CO  |  CO
  \\  /        \   /        \  |  /       \  |  /
   N            NH             N             N
```

Die gewöhnliche Schreibweise des Pyridins verschleiert den Zusammenhang dieser Pyridinderivate mit den aliphatischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie betrachtet werden können. Klarer lässt die folgende Schreibweise diesen Zusammenhang hervortreten:



Man sieht dann leicht, dass durch die Formel I_2 ein Glutaconsäureabkömmling: das Glutaconsäureimid und durch die Formel II_2 ein β-Amidoglutarsäureabkömmling, ein inneres Imid der β-Amidoglutarsäure dargestellt wird. Nach der Formel II_2 würde dem inneren β-Amidoglutarsäureimid eine ähnliche Constitution zukommen, wie sie von Kekulé für das Fumarimid vermuthet wurde, und da letzteres aus äpfelsaurem Ammonium entstehen soll, so ging Kekulé von der *β-Oxyglutarsäure* (I, 479) aus und versuchte aus ihrem Ammoniumsalz durch Erhitzen das Homofumarimid zu gewinnen. allein ohne Erfolg. Nunmehr versuchte Kekulé von dem *β-Oxyglutarsäurediamid* ($+ 2H_2O$), von der *Glutaconaminsäure* und dem *Glutacondiamid* aus zum Pyridin zu gelangen. In der That liefern die genannten drei Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure das *Glutaconimid* oder *Dioxypyridin* (I, 457) der Formel I_2[2]). Das Vorhandensein der Imidogruppe wurde festgestellt durch Umwandlung der Natriumverbindung des Glutaconimids in *Methylglutaconimid*, aus dem HJ: Methylamin abspaltete und durch Darstellung des *Nitrosoglutaconimides*. Durch Aufspaltung des Glutaconimides entstand Glutaconsäure. Den Einwand, dass hierbei zunächst β-Amidoglutarsäure gemäss Formel II_2 entstehe und aus dieser durch Abspaltung von NH_3: Glutaconsäure, widerlegt auch das Verhalten der β-Amidoglutarsäure, die unter denselben Bedingungen keine Glutaconsäure ergiebt. Ebensowenig liefert die β-Amidoglutarsäure: Glutaconimid oder einen isomeren Körper; der Ringschluss misslang.

Den Zusammenhang des Glutaconimides mit Pyridin, dass bei der

---

[1]) B. 23, 1265 und nach gütigen Privatmittheilungen.

[2]) Aus homologen Glutaconsäureestern wie Methylglutaconsäureester, Benzylglutaconsäureester (S. 286) sind durch Einwirkung von NH_3 homologe Dioxypyridine dargestellt worden, vgl. S. 527.

Destillation des Glutaconimids mit Zinkstaub entsteht, wies Kekulé durch Umwandlung des Glutaconimids mittelst PCl_5 in *Pentachlorpyridin* nach, identisch mit dem Pentachlorpyridin aus Pyridin.

Auf Grund dieser Thatsachen hält es Kekulé für sehr wenig wahrscheinlich, dass in dem Pyridin der Stickstoff an die drei Kohlenstoffatome α, α_1, γ gebunden ist, wie es Riedel's Formel verlangt, während die Körner'sche Formel mit den Versuchsergebnissen ganz im Einklang steht, also durch sie gestützt wird.

Die centrische Formel des Pyridins bei der sich die *„centrischen Bindungen“* in labilem Gleichgewicht befinden, erlaubt es manche Uebergänge ohne Verschiebung der doppelten Bindung zu erklären, trennt dafür das Pyridin von Verbindungen, die wie z. B. die Glutaconsäure und das Glutaconimid in nahen genetischen Beziehungen zum Pyridin stehen.

Wichtig für die Erkenntniss der Constitution des Pyridins ist ferner seine Bildung aus Piperidin (Hexahydropyridin oder Pentamethylenimin S. 532), welches durch Erhitzen von HCl-Pentamethylendiamin oder δ-Chloramylamin (I, 305) entsteht:

```
     CH2—CH2                  CH——CH
CH2<         >NH  ———→  CH<<         >>N
     CH2—CH2                  CH══CH
```

sowie diejenige, aus den ebenfalls synthetisch gewonnenen Benzopyridinen, Chinolin und Isochinolin (S. 537 u. 548):

```
CH══CH—C—CH══CH          COOH.C——CH══CH          CH—CH══CH
|      ||     |   ———→         ||       |   ———→  ||      |
CH══CH—C—N═══CH          COOH.C——N═══CH          CH—N═══CH
    Chinolin               Pyridindicarbonsäure      Pyridin.
```

Das Pyridin und eine Reihe seiner Homologen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlentheer (S. 31) und im Knochenöl (vgl. S. 454).

Aus dem Knochenöl wurden die ersten Pyridinbasen von Anderson 1846 isolirt. Eingehender wurden dieselben 1879 und den folgenden Jahren von Weidel und Schülern, sowie von Ladenburg und anderen untersucht.

Ihre Entstehung verdanken die Pyridinbasen im Knochenöl der Wechselwirkung von Fetten (Glycerinestern) mit ammoniakhaltigen Substanzen (wie Eiweiss u. dergl.), indem wahrscheinlich das aus den ersteren entstehende Acroleïn mit dem Ammoniak sich zu Pyridinen condensirt (vgl. synthetische Bildungsweise 1). Fettfreier Knochenleim liefert nämlich keine Pyridinbasen, sondern hauptsächlich Pyrrole (S. 454) (B. **13**, 83). Gegenwärtig gewinnt man die Pyridinbasen meist aus dem Steinkohlentheer (A. **247**, 1). Sie finden sich in der Reinigungssäure, aus der sie leicht gewonnen werden, als sog. Pyridinbasengemenge, welches zur Zeit in Deutschland auch zur Denaturirung des Spiritus verwendet wird.

Synthetische Bildungsweisen von Pyridinderivaten: 1) Beim Erhitzen von *Aldehydammoniaken* für sich oder mit Aldehyden und Ketonen entstehen Alkylpyridine (A. **59**, 298; **155**, 310; B. **23**, 685 u. a.), z. B.:

$$CH_3CHO.NH_3 + 3CH_3CHO = C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N + 4H_2O$$

α-Methyl-β-aethylpyridin,
(Aldehydcollidin).

Bei dieser Reaction entstehen offenbar durch Condensation mehrerer

Aldehydmoleküle zunächst ungesättigte Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, die sich dann mit dem Ammoniak unter Ringschluss condensiren. *β-Picolin* (S. 524) kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Glycerin mit P_2O_5 und ammoniakhaltigen Substanzen wie Acetamid oder besser Ammoniumphosphat (B. **24**, 1676), wobei als Nebenproducte Pyrazine entstehen (s. d.).

2) Eine sehr allgemeine Methode der Synthese von Pyridinderivaten besteht in der Condensation von *β-Diketoverbindungen* mit *Aldehyden* und *Ammoniak* (Pyridinsynthesen von Hantzsch):

Beispiel a: Aus Acetessigester (2 Mol.), Acetaldehyd und NH_3 (oder Aldehydammoniak) entsteht *Dihydrocollidindicarbonsäureester* oder 1,3,5-Trimethyldihydropyridindicarbonsäureester, der sich leicht durch Entziehung zweier H-Atome in das betr. Pyridinderivat überführen lässt (A. **215**, 1; B. **18**, 2579):

$$\begin{matrix} CO_2R.CH_2 & & CH_3 \\ | & & OCH \\ CH_3.CO & & NH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2.CO_2R \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-3H_2O} \begin{matrix} & & CH_3 & & \\ CO_2R.C & - & CH & - & C.CO_2R \\ \| & & & & \| \\ CH_3.C & - & NH & - & C.CH_3 \end{matrix}$$

Dihydrocollidindicarbonsäureester.

Der Acetaldehyd kann durch seine Homologen oder Benzaldehyd, das zweite Mol. Acetessigester durch 1,3-Diketone wie Acetylaceton, Benzoylaceton ersetzt werden (B. **24**, 1669).

Man kann annehmen, dass bei obiger Reaction der Aldehyd mit dem Acetessigester zunächst Aethylidendiacetessigester $CH_3CH[CH(CO_2R).COCH_3]_2$ bildet, ein 1,5-Diketonderivat, das sich mit Ammoniak in ähnlicher Weise zum Pyridinring schliesst, wie die 1,4-Diketone mit NH_3 Pyrrole bilden (S. 444). Dementsprechend bildet sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester auch in guter Ausbeute durch Condensation von Aethylidenacetessigester und *β*-Amidocrotonsäureester, indem sich der letztere an die ungesättigte Bindung des ersteren addirt worauf Ringschluss erfolgt (vgl. B. **24**, 1667). Ferner erhält man ganz glatte Pyridinderivate, wenn man Oxymethylenacetessigester mit *β*-Amidocrotonsäureester condensirt (B. **26**, 2734) oder ganz allgemein NH_3 einwirken lässt auf die 1,5-Diketone der Constitution $CH\begin{matrix} \diagup CO - C - CO - \\ \diagdown CO - CH - CO - \end{matrix}$, die man durch Condensation des Aethoxymethylenacetessigester und analog zusammengesetzter Verbindungen mit *β*-Ketonsäureestern oder 1,3-Diketonen erhält (B. **28**, R. 491):

$$HC\begin{matrix} \diagup -CO - C - CO - \\ \diagdown -CO - CH - CO - \end{matrix} + NH_3 \longrightarrow CH\begin{matrix} \diagup -CO - C - C - \\ \diagdown -CO - C = C - \end{matrix}\!\!>N$$

Beispiel b. Aus Acetessigester (1 Mol.) und Acetaldehyd (2 Mol.) mit NH_3 entsteht 1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCO \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ OCH \\ NH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2.CO_2R \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & & CH_3 & & \\ CH & = & C & - & C.CO_2R \\ | & & & & \| \\ CH & = & N & - & C.CH_3 \end{matrix} \quad (+ 3H_2O + 2H$$

1,3-Dimethylpyridin-2-dicarbonsäureester.

Der Mechanismus der Reaction wird ein ähnlicher sein wie in Beispiel a; das primär gebildete Dihydroproduct wird jedoch vermuthlich durch überschüssigen Aldehyd zum entsprechenden Pyridin oxydirt. Durch Anwendung verschiedener Aldehyde kann man auch diese Reaction variiren.

3) 1,5-Diketone, deren Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind (1,3-Dibenzoylparaffine), geben durch Einwirkung von Hydroxylamin Pyridine (A. **281**, 36):

$$C_6H_5CH\begin{cases}CH(C_6H_5)-CO.C_6H_5\\CH(C_6H_5)-CO\ C_6H_5\end{cases} + NH_2OH = C_6H_5C\begin{cases}C(C_6H_5)=C-C_6H_5\\C(C_6H_5)-C=C_6H_5\end{cases}\!\!>N + 3H_2O$$

Benzamaron — Pentaphenylylpyridin

Auch die Oxime von Diolefinmonoketonen liefern bei der trokenen Destillation Pyridine (B. **28**, 1726):

$$\begin{matrix}CH-CH=CH\\C_6H_5CH\ HON=C.CH_3\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH-CH=CH\\C_6H_5C-N=CCH_3\end{matrix}$$

Cinnamenylidenacetoxim — α,α_1-Phenylmethylpyridin.

4) Pyridine entstehen durch Oxydation der synthetischen Hexahydropyridine, Piperidine oder Pentamethylenimide (S. 531) mit SO_4H_2 oder Silberacetat (B. **25**, 1621):

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2Br\\CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-NH\end{matrix} \xrightarrow{-6H} \begin{matrix}CH=CH-CH\\CH=CH-N\end{matrix}$$

δ-Bromamylamin — Piperidin — Pyridin.

5) Oxypyridinderivate (Pyridone) entstehen aus den Pyronderivaten (S. 514) mit Ammoniak, indem das Brückensauerstoffatom der Pyrone durch die NH Gruppe ersetzt wird.

6) α,α_1-Dioxypyridine, welche man auch als Imide der Glutaconsäure und ihrer Homologen auffassen kann, entstehen aus Glutaconaminsäure und dergl. durch Ringschluss (vgl. I, 457; II, 519); ähnlich entsteht aus Aconitsäureester mit NH_3, sowie aus Citramid (I, 510): Dioxypyridincarbonsäure, *Citrazinsäure*.

7) Merkwürdig ist die Bildung von β-Chlor- und β-Brompyridin aus Pyrrolkalium, oder Pyrrol und $NaOC_2H_5$ beim Erhitzen mit CCl_3H und CBr_3H (S. 455).

Mit CH_2J_2 entsteht Pyridin, mit $C_6H_5CHCl_2$ β-Phenylpyridin (B. **20**, 191). Aus Alkylpyrrolen entstehen beim Erhitzen mit Salzsäure Alkylpyridine (B. **19**, 2196); vgl. auch die Umwandlung von Alkylindolen in Chinolinderivate (S. 536).

Verhalten: Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin mischt sich mit Wasser, die Löslichkeit der höheren homologen Glieder nimmt rasch ab und ist in der Kälte häufig grösser als in der Wärme. Die Pyridine sind tertiäre Basen, bilden daher mit einem Aequivalent der Säuren

1) *Salze.* Die Platindoppelsalze der Formel $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ verlieren bei längerem Kochen mit Salzsäure 2HCl unter Bildung von $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ (vgl. Pyrazole S. 479). Mit vielen anorganischen Salzen geben die Pyridine additionelle Verbindungen, von denen diejenigen mit $HgCl_2$ und $AuCl_3$ charakteristisch und zur Trennung einzelner Basen von einander geeignet sind (A. **247**, 1).

2) Mit Jodalkylen vereinigen sich die Pyridine zu *Alkylpyridiniumjodiden.*

Die entsprechenden Alkylpyridiniumhydroxyde scheinen sehr unbeständig zu sein; wenn man die Jodide mit Natronlauge und Ferridcyankalium behandelt, geben sie unter Atomverschiebung n-Alkylpyridone:

$$HC\Big\langle{CH-CH \atop CH=CH}\Big\rangle N\Big\langle{OH \atop CH_3} \longrightarrow HC\Big\langle{CH-CO \atop CH=CH}\Big\rangle N-CH_3$$

(B. **25**, 3326; vgl. auch die Chinoliniumvbdgn. S. 537).

3) Ebenso wie Jodalkyl addiren die Pyridine auch Chloressigsäure und deren Homologe unter Bildung von *Pyridinbetaïnen.*

4) Durch Erhitzen auf 300° bilden die Alkylpyridiniumjodide: Alkylpyridine unter *Wanderung* der *Alkylgruppe* an das α- oder γ-C-Atom (Ladenburg, B. **17**, 772), ähnlich wie n-Alkylaniline homologe Aniline liefern (S. 57).

5 a) α-Methylpyridine condensiren sich mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser aldolartig zu secundären Alkoholen, sog. *Alkinen* (B. **23**, 2709) z. B. giebt α-Picolin mit Acetaldehyd: α-Picolylmethylalkin $(C_5H_4N)CH_2.CHOH.CH_3$; besonders charakteristisch sind die Verbindungen mit Chloral (B. **26**, 1414).

5 b) Beim Erhitzen der α-Methylpicoline mit Aldehyden und Chlorzink entstehen Pyridine mit olefinischer Seitenkette, so aus α-Picolin mit Benzaldehyd: *Stilbazol* $(C_5H_4N)CH{:}CHC_6H_5$ (S. 525).

6) Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, werden die Pyridine meist nicht angegriffen, dagegen werden durch Kaliumpermanganatlösung alle homologen Pyridine, auch die Phenylpyridine, zu *Pyridincarbonsäuren* (S. 528) oxydirt, welche bei der Destillation mit Kalk schliesslich Pyridin liefern.

7) Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohole, führen die Pyridinbasen in *Hexahydropyridine* oder Piperidine über, welche durch verschiedene Methoden zu Fettkörpern aufgespalten werden können (vgl. Piperidin-Spaltungen S. 532). Durch Erhitzen mit HJ werden die Pyridine zu *Paraffinen* reducirt, so Pyridin zu Pentan.

9) *Halogen-*, *Nitro-*, *Sulfosäure*-derivate (S. 526) werden aus den Pyridinen weit schwieriger gewonnen als aus den Benzolen.

Isomerien. Die aus dem Pyridin durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerien aus den gegebenen Structurformeln leicht abgeleitet werden und sind den Isomerien der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema

```
        CH
     //  3  \
   CH 4    2 CH
   |         ||
   CH 5    1 CH
     \\     /
        N
```

(Sechseck mit γ oben, $β_1$, β, $α_1$, α an den Seiten, N unten)

so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwerthig (vgl. S. 15). Erstere kann man als Ortho, letztere als Metastellungen bezeichnen, während der nur einmal vorhandene Ort 3 der

Parastellung des Benzols entspricht. Es ergiebt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins $C_5H_4(X)N$ in je drei Isomeren existiren können, während von den Biderivaten $C_5H_3(X_2)N$ je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenyl-pyridinen $C_5H_4(R)N$, von 3 Pyridinmonocarbonsäuren $C_5H_4(CO_2H)N$, von 6 Dicarbonsäuren u. s. w. bestätigt. Die Ortsbestimmung der Pyridinderivate ergiebt sich meist durch Ueberführung derselben in Carbonsäuren des Pyridins.

Die Constitution der Pyridinmonocarbonsäuren. Die Constitution der Pyridin-α-carbonsäure oder Picolinsäure und der Pyridin-β-carbonsäure oder Nicotinsäure folgt aus ihrer Entstehung bei der Oxydation von α- und beziehungsweise β-Phenylpyridin. α- und β-Phenylpyridin sind aus α- und β-Naphtochinolin erhalten worden; durch deren Oxydation zunächst α- und β-Phenylpyridindicarbonsäuren entstehen, aus welchen durch Abspaltung von $2CO_2$ die Phenylpyridine gebildet werden. Dieser Constitutionsbeweis setzt demnach die Constitution von α- und β-Naphtochinolin (S. 545) voraus: die Ableitung der Constitution der Picolinsäure veranschaulicht das nachfolgende Schema:

CH=CH ... N → CO_2H CO_2H ... N → ... N → CO_2H— ... N

α-Naphtochinolin → α-Phenylpyridindicarbonsäure → α-Phenylpyridin → Pyridin-α-carbonsäure α-Picolinsäure.

Eine einfachere Methode der Ortsbestimmung ist aus dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren abgeleitet worden (B. **18**, 2967): Die durch Oxydation von Chinolin entstehende Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) hat die Stellung (1, 2), die aus Isochinolin entstehende Cinchomeronsäure die Stellung (2, 3). Die Chinolinsäure liefert beim Erhitzen durch Abspaltung von $1CO_2$ Nicotinsäure, die Cinchomeronsäure aber Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Nicotinsäure ist daher β=2, die Isonicotinsäure γ=3.

Pyridin C_5H_5N, Sdep. 114,8^0, spec. Gew. 1,003 (0^0), wird aus Knochenöl gewonnen und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Sein zerfliessliches HCl-Salz $C_5H_5N.HCl$ giebt mit $PtCl_4$ ein schwer lösliches Platindoppelsaz $PtCl_4(C_5H_5NHCl)_2$, Schmp. 240^0. Jodmethylat s. B. **18**, 3438. Pyridinbetaïn $C_5H_5N<\frac{CH_2-CO}{\quad O}$, Schmp. 150^0 u. Z., entsteht aus Pyridin und Chloressigsäure (B. **23**, 2609). Ueber Einwirkung von Pyridin auf Acetylchlorid und Benzoylchlorid vgl. I, 501; B. **26**, R. 54. Mit Na und Alkohol reducirt giebt es Piperidin, mit HJ erhitzt norm. Pentan.

1. Homologe Pyridine. **Methylpyridine** $C_5H_4(CH_3)N$ **Picoline** (von pix, Theer, weil sie aus Knochentheer gewonnen wurden): α-Picolin, Sdep. 130^0, spec. Gew. 0,965 giebt durch Oxydation *Picolinsäure*, β-Picolin, Sdep. 143^0, spec. Gew. 0,977 entsteht durch Destillation von Strychnin (S. 568) (B. **23**, 3555), ferner beim Erhitzen von Glycerin mit P_2O_5 und Ammoniumphosphat (S. 521), sowie auch durch Erhitzen von

Trimethylendiaminchlorhydrat (B. **23**, 2730); giebt durch Oxydation *Nicotinsäure.* γ-Picolin, Sdep. 144°, spec. Gew. 0,974, wird auch durch Erhitzen von Pyridinjodmethylat (S. 523) erhalten; giebt *Isonicotinsäure.*

Dimethylpyridine, Lutidine $C_5(CH_3)_2H_3N$; im Knochenöl sind hauptsächlich α,α_1-Lutidin, Sdep. 142°, spec. Gew. 0,942, α,γ-Lutidin, Sdep. 157°, spec. Gew. 0,949, und α,β-Lutidin enthalten (B. **21**, 1006). β,β_1-Lutidin, Sdep. 170°, wird aus seiner Carbonsäure (B. **23**, 1113) erhalten.

α-**Aethylpyridin** $C_5(C_2H_5)H_4N$, Sdep. 148°, spec. Gew. 0,949, und γ-**Aethylpyridin**, Sdep. 165°, spec. Gew. 0,952, werden durch Erhitzen von Pyridinjodäthylat, β-**Aethylpyridin**, Sdep. 166°, neben der γ-Verbindung durch Destillation von Cinchonin (S. 564) oder Brucin (S. 568) mit Kali gewonnen.

1,3,5-Trimethylpyridin, Collidin $C_5(CH_3)_3H_2N$, Sdep. 172°, wird aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 521) durch Oxydation, Verseifung und CO_2-Abspaltung dargestellt. **1,4-Methyläthylpyridin,** *Aldehydcollidin* $C_5(CH_3)(C_2H_5)H_3N$, Sdep. 178°, ist aus verschiedenen Aldehydverbindungen erhalten worden (S. 520).

α-**Propylpyridin, Conyrin** $C_5(C_3H_7)H_4N$, Sdep. 167°, wird aus Coniin (S. 555) durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen. α-**Isopropylpyridin,** Sdep. 158°, entsteht neben der γ-Verbindung durch Erhitzen von Pyridinjodpropylat oder -jodisopropylat.

β,β_1-**Dibenzylpyridin** $C_5H_3(C_7H_7)_2N$, Schmp. 89°, erhält man durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzoylpiperidin (S. 533), (A. **280**, 36).

α- und β-**Phenylpyridin** $C_5(C_6H_5)H_4N$, Sdep. 269° und 270° werden aus ihren Carbonsäuren den Spaltungsprodukten von α- und β-Naphtochinolin, durch CO_2-Abspaltung dargestellt (vgl. S. 524); γ-**Phenylpyridin,** Schmp. 77°, Sdep. 274°, durch Umformung des Condensationsproduktes von Acetessigester mit Benzaldehyd und NH_3 (vgl. S. 521).

α,α_1-**Phenylmethylpyridin,** $C_5(C_6H_5)(CH_3)H_3N$, Sdep. 281°, aus Cinnamylidenacetoxim (S. 522 u. B. **28**, 1727). **Tetra-** und **Pentaphenylpyridin,** Schmp. 179° und 240°, entstehen aus Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon und aus Benzamaron mit NH_2OH (S. 522), (A. **281**, 50; B. **26**, 440).

γ,γ-**Dipyridyl** $(C_5H_4N)_2 + 2H_2O$, Schmp. 73° (114°), Sdep. 305°, bildet sich neben einem öligen polymeren Pyridin $(C_5H_5N)_x$ aus Pyridin durch Einwirkung von Natrium (B. **24**, 1478). β,β_1-**Dipyridyl,** Schmp. 68°, Sdep. 287°, aus seiner Dicarbonsäure, einem Oxydationsprodukt des Phenanthrolins (S. 547). Ueber ein weiteres Dipyridyl vgl. B. **21**, 1077.

Vinylpyridin $C_5(C_2H_3)H_4N$, Sdep. 160°, entsteht aus Picolylalkin (S. 528) durch H_2O-Abspaltung, aus Pyridyl-β-brompropionsäure (S. 531) durch CO_2 und HBr-Abspaltung, sowie beim Leiten von Aethylen mit Pyridindampf durch glühende Röhren (B. **20**, 1644; A. **265**, 229).

α-**Allylpyridin** $C_5(C_3H_5)H_4N$, Sdep. 290°, aus Picolin und Paraldehyd beim Erhitzen auf 260° (A. **247**, 26), giebt bei der Reduction mit Na und Alkohol: Propylpiperidin oder inaktives *Coniin* (S. 555). **Styrylpyridin,** *Stilbazol*, $C_5(CH:CHC_6H_5)H_4N$, Schmp. 91°, Sdep. 325°, aus α-Picolin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$.

2. Halogenpyridine: Am Kern halogensubstituirte Pyridine werden nur schwierig durch directe Einwirkung der Halogene auf Pyridine gewonnen; bei den homologen Pyridinen substituirt namentlich Brom leicht die Alkylgruppe (vgl. B. **25**, 2985; **28**, 1759).

Leichter wird der Ersatz der Pyridinwasserstoffatome durch Erhitzen des Pyridins oder der Oxypyridine mit PCl_5 oder $SbCl_5$ erreicht.

α-Chlorpyridin Sdep. 166° entsteht aus α-Oxypyridin mit PCl_5: **β-Chlorpyridin**, Sdep. 148°, und **β-Brompyridin**, Sdep. 170°, entstehen aus Pyrrolkalium mit CCl_3H oder CBr_3H (S. 522); **Dichlorpyridin**, Schmp. 67°, und **Trichlorpyridin**, Schmp. 50°, aus pyridindisulfosaurem Barium mit PCl_5. **Tetrachlorpyridin**, Schmp. 80—85°, und **Pentachlorpyridin** C_5Cl_5N, Schmp. 124 bis 125°, entstehen aus Pyridin und PCl_5, das Perchlorpyridin auch aus Dioxypyridin (Glutaconimid) mit PCl_5 (Kekulé, vgl. S. 520).

3. Pyridinsulfosäuren werden neben Pyridin beim Erhitzen von Piperidin mit conc. SO_4H_2 gewonnen. **β-Pyridinsulfosäure** $C_5H_4(SO_3H)N$, entsteht auch aus Pyridin mit Schwefelsäure. Ihr Natriumsalz giebt durch Destillation mit CNK β-Cyanpyridin, Schmp. 49°. das Nitril der Nicotinsäure (S. 529), durch Schmelzen mit Kali β-Oxypyridin.

4. Nitropyridine: Der Nitrirung scheint der Pyridinkern nur zugänglich zu sein, wenn sich an demselben NH_2-, OH- oder dergl. Gruppen befinden, welche auch beim Benzol die Nitrirung erleichtern (vgl. S. 137).

Durch Nitriren des β-Oxypyridins (S. 527) in Form seines Acetylesters mit N_2O_3-haltiger Salpetersäure entstehen zwei **Nitrooxypyridine**, Schmp. 211° und 295—298° u. Z., und **Dinitrooxypyridin**, Schmp. 133° (B. 28, R. 911). **Nitro-α-amidopyridin-β_1-carbonsäure**, Schmp. 280°, aus Amidonicotinsäure (B. 26, 2189) mit Salpeter-Schwefelsäure.

5. Amidopyridine sind aus Pyridincarbonsäureamiden mit Brom und Kalilauge nach der Hofmann'schen Reaction erhalten worden:

α-Amidopyridin, Schmp. 56°, Sdep. 204° aus α-Picolinsäureamid (B. 27, R. 411 vgl. ferner B. 27, 840 u. 26, 2189). **β-Amidopyridin**, Schmp. 64°, Sdep. 251°, aus Nicotinsäureamid (B. 28, R. 322) mit Brom und Kalilauge. Chlorsubstituirte α-Amidopyridine wurden erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf β-Oxyglutarsäureamid: **Trichlor-α-amidopyridin** $C_5HCl_3(NH_2)N$, Schmp. 143°—144°.

6. Oxypyridine: Die Oxypyridine entsprechen den Amidophenolen, indem sie mit Basen und mit Säuren Salze bilden. Sie werden besonders leicht durch Abspaltung der Carboxyle aus den Oxypyridincarbonsäuren gewonnen, welche letzteren grösstentheils aus den entsprechenden Pyronderivaten (S. 514) mit NH_3 erhalten wurden. Durch Eisenchlorid werden die Oxypyridine meist roth gefärbt.

Die α- und γ-Oxypyridine zeigen andrerseits in vieler Beziehung das Verhalten von cyclischen Imiden oder Lactamen, wonach sie als *Keto*- oder *Oxo*derivate von Hydropyridinen: *Pyridone* aufzufassen wären. Für die α- und γ-Monoxypyridine kommen demnach folgende Formeln in Betracht:

$$\text{I.}\quad CH{<}{CH{-}C(OH) \atop CH{=}CH{-}}{>}N \qquad C(OH){<}{CH{-}CH \atop CH{=}CH}{>}N$$

$$\text{II.}\quad CH{<}{CH{-}CO \atop CH{=}CH}{>}NH \qquad CO{<}{CH{=}CH \atop CH{=}CH}{>}NH$$

α-Oxypyridin, α-Pyridon — γ-Oxypyridin, γ-Pyridon.

Während es unentschieden bleibt, welche von den beiden möglichen Formulirungen den freien Oxykörpern zukommt, leiten sich von beiden

Formen Alkylderivate ab, in denen der Alkylrest das Imid- bez. Hydroxylwasserstoff ersetzt (B. **24**, 3144) (I, 358). Aehnlich sind für die α,α_1-Dioxypyridine oder Glutaconimide die Formeln:

I. $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-C(OH)\searrow \\ \searrow CH=C(OH)\nearrow\end{smallmatrix}N$ II. $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CO\searrow \\ \searrow CH=C(OH)\nearrow\end{smallmatrix}NH$ III. $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CO\searrow \\ \searrow CH_2-CO\nearrow\end{smallmatrix}NH$

in Erwägung zu ziehen.

Die gleiche Neigung theils in der Hydroxylform, theils in der Ketoform zu reagiren, haben wir bereits bei einer Reihe von cyclischen Substanzen ähnlicher Atomgruppirung, wie die Pyridone kennen gelernt, so bei den Pyrazolonen (S. 484), den Benzimidazolen (S. 497), dem Indoxyl (S. 466), Isatin (S. 467) und werden sie weiterhin bei den Chinolonen, Ketodihydrochinazolinen u. a. m. antreffen (vgl. I, 46).

1. Monoxypyridine: **α-Oxypyridin, α-Pyridon** C_5H_5ON, Schmp. 106°, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxynicotin- und Oxychinolinsäure (S. 530), giebt mit Bromwasser Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2ON$, Schmp. 206°, mit Jodäthyl: n-Aethyl-α-pyridon $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CO\searrow \\ \searrow CH=CH\nearrow\end{smallmatrix}NC_2H_5$, Sdep. 247°, während das Silbersalz des α-Oxypyridins mit Jodäthyl; α-Aethoxypyridin $CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH-C(OC_2H_5)\searrow \\ \searrow CH=CH\nearrow\end{smallmatrix}N$, Sdep. 156°, liefert; α-Methoxypyridin erhält man auch aus α-Pyridon mit Diazomethan (S. 442 u. B. **28**, 1625).

α_1,γ-Dimethyl-α-pyridon, *Pseudolutidostyril, Mesitenlactam,* Schmp. 180°, (I, 358) entsteht aus dem Dimethylcumalin oder Mesitenlacton (S. 514) mit NH_3, sowie aus seinen Carbonsäuren (I, 358).

β-Oxypyridin $C_5H_4(OH)N$, Schmp. 124°, destillirt unzersetzt; es entsteht aus β-Pyridinsulfonsäure durch Schmelzen mit Kali (B. **28**, R. 911) oder aus β-Amidopyridin mit salpetriger Säure, sein Aethylaether $C_5H_4(OC_2H_5)N$ aus β-Brompyridin mit alkoh. Kali.

γ-Oxypyridin, γ-Pyridon $C_5H_5ON(+H_2O)$, Schmp. 148°, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxypicolin- und Ammonchelidonsäure (S. 530), giebt mit Jodmethyl n-Methyl-γ-pyridon $OC\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CH\searrow \\ \searrow CH=CH\nearrow\end{smallmatrix}NCH_3$, Schmp. 89°. γ-Methoxypyridin $(CH_3O)C\begin{smallmatrix}\nearrow CH-CH\searrow \\ \searrow CH=CH\nearrow\end{smallmatrix}N$, Sdep. 190°, entsteht aus γ-Chlorpyridin mit Natriummethylat und wird im Gegensatze zu seinem Isomeren mit HJ-Säure in Jodmethyl und γ-Pyridon zerlegt.

β,β_1-Dimethyl-γ-oxypyridin, γ-Lutidon $C_5(CH_3)_2H_3ON(+1^1/_2H_2O)$, Schmp. 225°, entsteht aus Lutidondicarbonsäure (S. 530), sowie aus Dehydracetsäure (S. 514) beim Erhitzen mit NH_3.

2. Dioxypyridine: **α,α_1-Dioxypyridin,** *Glutaconimid* $C_5H_5O_2N$ (vgl. I, 457), Schmp. 183—184°, entsteht aus Oxyglutarsäureimid, Glutaconaminsäure oder Glutacondiamid. Seine Salze (Chlorid $+H_2O$, Sulfat $+2H_2O$) werden schon durch viel Wasser zersetzt. Durch Zinkstaubdestillation giebt es: *Pyridin*, mit PCl_5: *Pentachlorpyridin* (vgl. S. 520).

β-Methyl-α,α_1-dioxypyridin $C_5(CH_3)H_4O_2N$, Schmp. 191°, **β-Aethyl-, β-Benzyldioxypyridin** u. s. w. werden aus Methyl-, Aethyl-, Benzylglutaconsäureester mit Ammoniak gewonnen (B. **26**, R. 318, 587). Diese Dioxypyridine entsprechen dem Resorcin in der Benzolreihe. geben daher gleich diesem mit Phtalsäureanhydrid: *Farbstoffe* (vgl. S. 363 und B. **26**, 1559).

Verschiedene isomere Dioxypyridine sind ferner durch Schmelzen der Pyridindisulfosäuren mit Kali (B. **17**, 1832), aus Komenaminsäure oder Dioxypicolinsäure (S. 531) (B. **18**, R. 633) durch CO_2-Abspaltung u. a. m. gewonnen worden.

3) Trioxypyridine: α,α_1,γ-**Trioxypyridin**, *Triketopiperidin* $C_5H_5O_3N$, zersetzt sich bei 220—230°, entspricht dem Phloroglucin (S. 153); es entsteht aus Glutazin beim Kochen mit Salzsäure und geht beim Erhitzen mit NH_3 wieder in dieses über. **Glutazin**, *β-Imidoglutarimid* $NH:C<^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}>NH$ (?), Schmp. 300° u. Z., wird aus Acetondicarbonsäure durch Erwärmen mit NH_3 gewonnen (B. **20**, 2655). Ein isomeres Trioxypyridin ist die **Pyromekazonsäure**, welche aus Pyromekonsäure (S. 515) mit NH_3 entsteht; sie giebt mit Fe_2Cl_6 eine indigoblaue Färbung.

7. **Pyridylalkohole**: Pyridylalkohole oder *Pyridylalkine* entstehen 1) aus α-methylirten Pyridinen durch Aldolcondensation mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser, 2) aus ihren Bromwasserstoffestern, den in der Seitenkette bromirten homologen Pyridinen, 3) aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction:

α-**Picolylalkin** $C_5H_4N(CH_2CH_2OH)$, Sdep. 179° (22 mm) und α-**Picolylmethylalkin** $C_5H_4NCH_2CH(OH)CH_3$ entstehen aus α-Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd (B. **22**, 2583; **23**, 2709, 2725). α-**Picolyltrichlormethylalkin** $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$, Schmp. 87°, aus α-Picolin und Chloral, giebt mit alkoholischem Kali: α-Pyridylacrylsäure (S. 531). Isomer mit α-Picolylmethylalkin ist **Pyridyl-α-aethylalkin** $C_5H_4NCH(OH)C_2H_5$, Sdep. 213° bis 218°, das durch Reduction von Pyridylaethylketon mit Natriumamalgam entsteht. α-**Picolyl-β₁-methylalkin** $C_5H_3(CH_3)NCH(OH)CH_3$, Sdep. 240°, wird aus Bromcollidin durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. **28**, 1759).

8. **Pyridylketone**: Ketone der Pyridinreihe werden durch Destillation der Pyridincarbonsäuren mit fetten oder aromatischen Carbonsäuren erhalten (Engler B. **24**, 2525); durch Reduction liefern sie secundäre Alkohole neben Pinakonen.

α-**Pyridylmethylketon** $(CH_3CO)C_5H_4N$, Sdep. 192°, aus picolinsaurem mit essigsaurem Calcium, Oxim, Schmp. 120°, Phenylhydrazon, Schmp. 155°. β-**Pyridylmethylketon**, Sdep. 220°, aus nicotinsaurem mit essigsaurem Calcium. α-**Picolin-β₁-methylketon** $C_5H_3(CH_3)CCOCH_3)N$, Sdep. 233°, entsteht aus dem entsprechenden Alkin (s. o.) durch Oxydation (B. **28**, 1764). α-**Pyridylaethylketon** $(C_2H_5CO)C_5H_4N$, Sdep. 205°, wird durch Reduction mit Na und Amylalkohol in α-Aethylpiperylalkin $C_2H_5CH(OH).C_5H_9NH$ übergeführt, welches identisch ist mit dem in den Coniumalkaloïden (S. 557) sich vorfindenden Pseudoconhydrin. β-**Phenylpyridylketon** $C_6H_5CO.C_5H_4N$, Sdep. 307°, (B. **20**, 1209).

9. **Pyridincarbonsäuren**: Carbonsäuren der Pyridinbasen entstehen aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung, wobei Alkyl- sowohl wie Phenylgruppen in COOH verwandelt werden; ebenso werden in den condensirten Pyridinderivaten, wie Chinolin, Isochinolin u. s. w. (S. 548), die Benzolringe unter Aufspaltung zu Carboxylresten oxydirt. Daher geben die meisten Alkaloïde, als Abkömmlinge des Pyridins (S. 554), bei energischer Oxydation schliesslich Pyridincarbonsäuren.

Aus den Pyridinpolycarbonsäuren können die niederen Säuren durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen werden; es werden dabei meist die in α-Stellung befindlichen COOH Gruppen zunächst abge-

spalten (vgl. Pyrazolcarbonsäure S. 482); beim Erhitzen mit Kalk werden alle Carboxylgruppen entfernt und es entsteht Pyridin.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol werden die Pyridincarbonsäuren, ähnlich wie die anderen Pyridinderivate, zu Piperidincarbonsäuren reducirt.

Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkalischer Lösung sind eine Reihe von Pyridincarbonsäuren in *Lactonsäuren* der Fettreihe übergeführt worden, wobei die Gruppe -CH=N-CH= in -CO-O-CH_2- übergeht (B. **25**, R. 904; **26**, R. 8; **27**, R. 193 u. a.).

Da die Pyridine Basen sind, zeigen ihre Carbonsäuren den Charakter von Amidosäuren; in den Polycarbonsäuren treten die basischen Eigenschaften zurück.

Die Methoden der Ortsbestimmung in den Monocarbonsäuren sind bereits S. 524 aufgeführt worden. Von den Dicarbonsäuren muss die Chinolinsäure wegen ihrer Entstehung aus Chinolin (S. 520): α,β-Dicarbonsäure, die Cinchomeronsäure, wegen ihrer Entstehung aus Isochinolin (S. 547) β,γ-Dicarbonsäure sein.

A. Pyridinmonocarbonsäuren: **α-Pyridincarbonsäure, Picolinsäure** $C_5H_4N.COOH$, Schmp. 135—136°, sublimirbar, entsteht durch Oxydation von α-Picolin, wird durch Eisenvitriol, wie alle Pyridincarbonsäuren, welche die COOH-Gruppe in α-Stellung enthalten, *gelbroth* gefärbt.

β-Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure, Schmp. 229°, zuerst aus dem Alkaloïd Nicotin (S. 558) erhalten, entsteht auch aus β-Picolin, sowie aus β-Cyanpyridin (S. 526): ihr Jodmethylat bildet ein Betaïn $C_5H_4(COO)NCH_3$, welches identisch ist mit dem Alkaloïd Trigonellin (S. 557).

γ-Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure, Schmp. 304°, aus γ-Methylpyridin oder aus Cinchomeronsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung.

Homologe Pyridinmonocarbonsäuren: **γ-Methyl-α-pyridincarbonsäure** $C_5(CH_3)H_3N.COOH$, sublimirbar, entsteht aus Uvitoninsäure (S. 530) durch Abspaltung von $1CO_2$. **γ-Methylnicotinsäure**, Schmp. 210°, aus γ-Methylchinolinsäure.—CO_2. **α,γ-Dimethylnicotinsäure** $C_5(CH_3)_2H_2N.COOH$ (+ $2H_2O$), entsteht in Form ihres Esters aus Acetessigester mit 2 Mol. Acetaldehyd und NH_3 nach Bildungsweise 2) (S. 521).

B. Pyridindicarbonsäuren: **α,β-Pyridindicarbonsäure, Chinolinsäure** $C_5H_3N(COOH)_2$, Schmp. 190° u. Z., entsteht aus Chinolin und im Benzolkernen substituirten Chinolinen durch Oxydation mit Chamäleon (B. **19**, 293); durch Oxydation des p-Oxychinolins (S. 540) mit Chlorkalk erhält man ein Zwischenproduct: die *Carbopyridylglycerinsäure* $C_5H_3N<^{COOH}_{CH(OH)CH(OH)COOH}$, die leicht in *Acetonicotinsäure* $C_5H_3N<^{COOH}_{COCH_3}$ übergeht (vgl. B. **26**, 1501 und Spaltung des β-Naphtols und Naphtochinons S. 388, 389).

β,γ-Pyridincarbonsäure, Cinchomeronsäure, Schmp. 266° u. Z., aus Cinchonin und Cinchonidin (S. 565) mit Salpetersäure, aus Isochinolin (S. 548) mit MnO_4K u. a. m.; giebt leicht ein Anhydrid $C_5H_3N(CO)_2O$, Schmp. 67°; durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie *Cinchonsäure* $C_7H_6O_5$, welche beim Erhitzen in CO_2 und *Pyrocinchonsäure* oder Dimethylmaleïnsäureanhydrid zerfällt (B. **18**, 2968 u. I, 457).

α,γ-Pyridindicarbonsäure, Lutidinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$ + $2H_2O$, Schmp. 235° (A. **247**, 37). **α,β_1-Pyridindicarbonsäure**, *Isocinchomeronsäure* krystal-

lisirt mit 1—$1^1/_2H_2O$, Schmp. 236° (B. **19**, 1311). **α,α₁-Pyridindicarbonsäure, Dipicolinsäure**, Schmp. 225° (A. **247**, 33). **β,β₁-Pyridindicarbonsäure, Dinicotinsäure**, Schmp. 314° (B. **19**, 286).

Homologe Pyridindicarbonsäuren: **γ-Methylchinolinsäure** $C_5(CH_3)H_2N(COOH)_2$, Schmp. 186° u. Z., aus γ-Methylchinolin durch Oxydation. **α-Methylpyridin-α₁,γ-dicarbonsäure, Uvitoninsäure** $C_4(CH_3)N(COOH)_2$, Schmp. 244°, entsteht durch die Einwirkung von alkohol. NH_3 auf Brenztraubensäure (vgl. I, 365).

α,α₁,β-Trimethylpyridin-β,β₁-dicarbonsäure, *Collidindicarbonsäure* $C(CH_3)_3N(COOH)_2$ entsteht als Ester aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 521) durch Oxydation mit N_2O_3 und bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe höherer und niedrigerer Pyridincarbonsäuren.

C. Pyridintricarbonsäuren: **α,β,γ-Pyridintricarbonsäure,** *Carbocinchomeronsäure* $C_5H_2N(COOH)_3 + 1^1/_2H_2O$, Schmp. 250°, entsteht aus Chinin, Cinchonin (S. 564), sowie verschiedenen Umwandlungsproducten dieser Alkaloïde, ferner aus γ-Methylchinolinsäure u. a. m. durch Oxydation mit MnO_4K. **α,α₁,γ-Pyridintricarbonsäure,** Schmp. 145° u. Z., aus sym. Collidin (S. 525) oder Uvitoninsäure (s. o.) (A. **228**, 29). **α₁,β,γ-Pyridintricarbonsäure,** *Berberonsäure,* Schmp. 235°, aus dem Alkaloïd Berberin (S. 571) mit Salpetersäure (B. **25**, R. 582). **α,α₁,β-Pyridintricarbonsäure** ($+ 2H_2O$), Zers. 130° (B. **19**, 1309).

D. Pyridintetracarbonsäuren: **α,α₁,β,γ-Pyridintetracarbonsäure** $C_5HN(COOH)_4(+ 2H_2O$, Schmp. 227°, wird aus Collidincarbonsäuren oder aus *Flavenol* (S. 539), einem Chinolinderivat gewonnen (B. **17**, 2927); über α,α₁,β,β₁-Säure u. a. s. B. **19**, 1309.

E. **Pyridinpentacarbonsäure** $C_5N(CO_2H)_5 + 2H_2O$, Zers. 220°, entsteht durch Oxydation von Collidindicarbonsäure.

8. **Oxypyridincarbonsäuren:** Für die Constitution der Oxypyridincarbonsäuren gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 526 über die Oxypyridine oder Pyridone gegeben wurden. Die Oxypyridincarbonsäuren werden besonders leicht aus den entsprechenden Pyroncarbonsäuren (S. 514) mit Ammoniak erhalten; beim Erhitzen spalten sie sich meist glatt in CO_2 und Pyridone.

A. Monooxypyridincarbonsäuren: **α-Oxypyridin-β₁-carbonsäure,** *Oxynicotinsäure* $C_5H_4ON(COOH)$, Schmp. 303°, entsteht aus Cumalinsäureester (S. 514) mit NH_3, sowie aus Oxychinolinsäure (s. u.) —CO_2. **γ-Oxypyridin-α-carbonsäure,** *Oxypicolinsäure* ($+ H_2O$), Schmp. 250°, aus Komansäure (S. 515) mit NH_3. **α-Oxypyridin-α₁,β₁-dicarbonsäure,** *Oxychinolinsäure* $C_5H_3ON(COOH)_2$, Zers. 254°, wird aus der Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali oder aus ihrem Methyläther, der Methoxychinolinsäure, Schmp. 140°, gewonnen, welche durch Oxydation von Amidocarbostyriläther (S. 541) mit MnO_4K entsteht. **γ-Oxypyridin-α,α₁-dicarbonsre,** *Ammonchelidonsäure, Chelidamsäure,* aus Chelidonsäure (S. 515) mit NH_3.

α,γ-Dimethyl-α₁-pyridoncarbonsäure, *Pseudolutidostyrilcarbonsäure* $C_5(CH_3)_2H_2ON(COOH)$ wird durch Erhitzen von salzsaurem β-Amidocrotonsäureester auf 130° erhalten (B. **24**, R. 632); ähnlich entsteht beim Erhitzen von β-Anilidocrotonsäureester **n-Phenyllutidoncarbonsäure**. $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)ON$ (COOH), neben γ-Oxychinaldin (S. 541). **Lutidondicarbonsäure** $C_5(CH_3)_2HON$

$\cdot(COOH)_2$, Schmp. 267°, entsteht aus Dimethylpyrondicarbonsäureester (S. 515) mit NH_3.

B. Dioxypyridincarbonsäuren: **Dioxypicolinsäure** $C_5H_4O_3\cdot(COOH)$ ist die sog. **Komenaminsäure**, welche aus Komensäure (S. 515) durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht. α,α_2-**Dioxyisonicotinsäure**, *Citrazinsäure* wird durch Erwärmen von Citramid $CONH_2C(OH)<^{CH_2CONH_2}_{CH_2CONH_2}$ mit conc. Schwefelsäure erhalten.

9. Pyridylsubstituirte Säuren der Fettreihe sind nur in geringer Anzahl bekannt. Wegen ihrer Beziehungen zu Alkaloïden wurden einige Pyridylmilchsäuren untersucht: α, 2-**Pyridylmilchsäure** $C_5H_4N.C(OH)(CH_3)COOH$ entsteht neben Trimethylamin durch Spaltung des Alkaloïds *Pilocarpin* (S. 557); mit PBr_3 liefert sie **Pyridylbrompropionsäure** $C_5H_4NCBr\cdot(CH_3)COOH$. Die homologe **Picolin-α-milchsäure** $C_5(CH_3)H_3NC(OH)(CH_3)COOH$ wird durch Verseifen aus ihrem Nitrils, dem Cyanhydrins des Picolylmethylketons (S. 528) erhalten (B. **28**, 1765). β,1-**Pyridylmilchsäure** $C_5H_4N.CH_2CH(OH).COOH$, Schmp. 125°, erhält man aus ihrem Orthochlorid, dem Trichlormethylpicolylalkin $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$ (S. 528) durch Zersetzung mit Soda, während mit alkoholischem Kali:

Pyridyl-α-acrylsäure $C_5H_4N.CH:CHCOOH$ entsteht. Letztere Säure liefert mit Brom: Pyridyldibrompropionsäure, mit Bromwasserstoff: Pyridylmonobrompropionsäure $C_5N_4.CHBr.CH_2.COOH$ (A. **265**, 221). α,2-**Picolinacrylsäure** $C_5(CH_3)H_3NCH(:CH_2)COOH$, entsteht aus Picolinbrompropionsäure, dem Einwirkungsproduct von PBr_3 auf Picolinmilchsäure.

Hydropyridinderivate.

Durch Reduction der Pyridine mit Zink und Salzsäure oder besser mit Natrium und siedenden Alkoholen entstehen Hydropyridine, und zwar sogleich die perhydrirten Producte: die Piperidine.

a. Dihydropyridinderivate werden bei den Pyridinsynthesen von Hantzsch aus Acetessigester mit Aldehydammoniaken (S. 521) erhalten Sie geben sehr leicht 2H-Atome ab unter Bildung von Pyridinen. Weiterhin sind einige Dihydropyridine als stechend riechende, leicht verharzende Flüssigkeiten aus Alkylpyridiniumjodiden durch Behandlung mit Kali gewonnen worden (B. **14**, 1497).

b. Tetrahydropyridine, Piperideïne: **Tetrahydropicolin** $C_5H_8(CH_3)N$, Sdep. 132°, entsteht aus δ-Amidobutylmethylketon durch Ringschluss (B. **25**, 2190):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.NH_2 \\ CH_2.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.CH_2.NH \\ CH_2.CH:CCH_3. \end{matrix}$$

Ferner werden als Tetrahydropyridine eine Reihe von Basen betrachtet, die aus Piperidinen mit Brom und Natronlauge oder Jod und Silberoxyd, oder durch Wasserabspaltung aus Oxypiperidinen erhalten wurden, so die **Coniceïne**, die aus Conhydrin (S. 555) mit P_2O_5 entstehen.

Als Ketoderivate von Di- und Tetrahydropyridinen sind die n-Alkylderivate der Pyridone (S. 526) und Dioxypyridine oder Glutaconimide (S. 527) aufzufassen.

c. Hexahydropyridine, Piperidine: **Hexahydropyridin, Piperidin**, *Pentamethylenimid* $CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>NH$, Sdep. 106°, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von pfeffer-

artigem Geruch. Es findet sich an Piperinsäure (S. 281) gebunden als Piperin (S. 555) im Pfeffer und entsteht aus Piperin durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Seine synthetischen Bildungsweisen: 1) durch Erhitzen von Pentamethylendiaminchlorhydrat, 2) durch Erhitzen von ε-Chlor- und ε-Bromamylamin mit Kalilauge, wurden früher bereits erwähnt, ebenso 3) seine Bildung durch Reduction von Pyridin, in welches es beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300°, oder besser mit Nitrobenzol auf 260°, oder durch Kochen mit Silberoxyd oder Silberacetat in Eisessig (B. **25**, 1620) übergeht.

Aufspaltung des Piperidins. Der Piperidinring wird durch folgende Reaktionen aufgespalten: 1. Erhitzt man Piperidin (1) mit Jodwasserstoffsäure auf 300°, so wird es in Ammoniak und n-Pentan (2) umgewandelt. 2) Oxydirt man Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht es in δ-Amidovalerianaldehyd (3) und n-Glutarimid (4) über. Die Spaltung durch Wasserstoffsuperoxyd zu δ-Amidoaldehyden erfolgt ebenso bei homologen Piperidinen. Durch Behandlung mit Aetzkali geben die δ-Amidoaldehyde: Piperidine, mit Natriumbisulfit: Piperidinsulfosäuren (B. **28**, 1459, 2273). 3) Durch Oxydation von Piperidylurethan (5) mit Salpetersäure entsteht γ-Carbaethoxylamidobuttersäure (6), die mit Aetzkali: γ-Amidobuttersäure oder Piperidinsäure ergiebt. 4) Durch Oxydation von Benzoylpiperidin (7) mit Kaliumpermanganat wird δ-Benzoylamido-n-valeriansäure (8) erhalten, die mit Aetzkali: δ-Amido-n-valeriansäure (9) oder Homopiperidinsäure liefert (B. **17**, 2544). 5) Durch Behandlung mit Jodmethyl bildet sich aus Piperidin Dimethylpiperidiniumjodid (10), das mit feuchtem Silberoxyd in Dimethylpiperidiniumhydroxyd (11) übergeht; letzteres spaltet sich bei der Destillation in das sog. Dimethylpiperidin, das Δ_4-Pentenyldimethylamin (12) und Wasser. Führt man das Δ_4-Pentenyldimethylamin in Δ_4-Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd (13) über und destillirt dieses, so zerfällt es in Piperylen (I, 93) oder [1,4-Pentadiën] (14) Trimethylamin und Wasser (A. W. Hofmann, Ladenburg B. **16**, 2058). Das folgende Schema giebt eine Uebersicht über diese Spaltungsreactionen:

```
(1)  NH              (2) NH3           (3)  NH2           (4)  NH               NH3
    /  \                                    /                  /  \
 CH2    CH2            CH3  CH3          CH2    CHO         CO    CO          CO2H  CO2H
  |      |    ---->     |    |            |      |           |     |   ---->   |     |
 CH2    CH2            CH2  CH2          CH2    CH2         CH2   CH2         CH2   CH2
    \  /                  \/                \  /               \  /              \  /
    CH2                   CH2               CH2                CH2               CH2

(5)  N—CO2C2H5       (6) NHCO2C2H5     (7)  N—COC6H5     (8) NHCO.C6H5     (9) NH2
    /  \                 /                  /  \              /                /
 CH2    CH2            CH2               CH2    CH2        CH2   CO2H        CH2   CO2H
  |      |    ---->     |                 |      |  ---->   |     |   ---->   |     |
 CH2    CH2            CH2  CO2H         CH2    CH2        CH2   CH2         CH2   CH2
    \  /                 \  /               \  /              \  /              \  /
    CH2                  CH2                CH2               CH2               CH2

(10)
 CH3CH3J             (11) CH3CH3OH     (12) CH3CH3
   \ | /                   \ | /              \ |
     N                       N                  N         (13) N(CH3)3OH     (14) N(CH3)3
    /  \                    /  \               /                /
 CH2    CH2            CH2    CH2          CH2    CH2        CH2   CH2          CH2   CH2
  |      |    ---->     |      |   ---->    |      ||  ---->  |     ||   ---->   ||    ||
 CH2    CH2            CH2    CH2          CH2    CH         CH2   CH           CH    CH
    \  /                  \  /                \  /              \  /              \  /
    CH2                   CH2                 CH2               CH2               CH2
```

Als Imidbase vermag das Piperidin eine Nitrosoverbindung, N-Alkyl- und N-Säurederivate zu bilden: **Nitrosopiperidin** $C_5H_{10}N.NO$, Sdep. 218°, aus Piperidin mit salpetriger Säure. **N-Methylpiperidin** $C_5H_{10}N.CH_3$, Sdep. 107°. **N-Aethylpiperidin**, Sdep. 128°.

Eigenthümlich ist die grosse Reactionsfähigkeit von Piperidin mit Brom- und Jodbenzolen unter Bildung von n-Phenylpiperidin (B. **21**, 1921); diese Fähigkeit ist beim α-Methylpiperidin bedeutend geschwächt (B. **23**, 1388).

n-Phenylpiperidin $C_5H_{10}NC_6H_5$, Sdep. 250°.

n-Acetylpiperidin $C_5H_{10}NCOCH_3$, Sdep. 226°. **n-Benzoylpiperidin** $C_5H_{10}NCOC_6H_5$, Schmp. 48°, condensirt sich mit Benzaldehyd beim Erhitzen zu Dibenzylpyridin (S. 525). **Piperidylurethan** $C_5H_{10}NCO_2C_2H_5$, Sdep. 211°; durch Oxydation von Benzoylpiperidin und Piperylurethan wird der Piperidinkern gesprengt, s. S. 532. Das Piperidid der Piperinsäure ist das Alkaloïd **Piperin** (S. 555).

Die homologen Piperidine entstehen aus den homologen Pyridinen mit Natrium und Alkohol, und werden als **Pipecoline** $C_5H_9(CH_3)NH$, **Lupetidine** $C_5H_8(CH_3)_2NH$, **Copellidine** $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$ u. s. f. bezeichnet (vgl. B. **28**, 2270 u. a. O.).

Ebenso werden aus den Pyridincarbonsäuren die **Piperidincarbonsäuren** gewonnen (B. **25**, 3490).

Weitere, als Alkaloïde oder deren Spaltungsproducte wichtige Piperidinderivate, wie: Coniin oder Propylpiperidin, Tropin, Ecgonin, werden später (S. 555) in dem Kapitel: Pflanzenalkaloïde abgehandelt.

II. Chinolingruppe.

Die Basen der Chinolin- oder Benzopyridingruppe finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl und im Steinkohlentheer, werden ferner aus verschiedenen Alkaloïden durch Destillation mit Kali erhalten. Die Stammsubstanz dieser Gruppe wurde so von Gerhardt 1842 aus den Alkaloïden Chinin und Cinchonin zuerst dargestellt.

Seinen synthetischen Bildungsweisen, Umsetzungen und den Isomerieen der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine α-ständige CH Gruppe durch N vertreten ist.

Es wurde dies zuerst wahrscheinlich gemacht durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin, welche der Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen (S. 387) ganz analog ist (Königs):

$$C_6H_5\!\!\left\langle\begin{matrix}CH_2{=\!=}CH\\ NH{-\!-}CH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\!\left\langle\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\ N{=\!=}CH\end{matrix}\right.$$

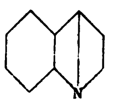
Allylanilin — Chinolin.

Einen Beweis für die Constitution des Chinolins fand man dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyril (S. 206); letzteres bildet mit PCl_5 ein Dichlorid, das durch Reduktion mit HJ-Säure Chinolin giebt (Baeyer, B. **12**, 1320):

$$C_6H_4\!\!\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ NH{-}CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\!\left\langle\begin{matrix}CH{=\!=}CCl\\ N{=\!=}CCl\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\!\left\langle\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\ N{=\!=}CH\end{matrix}\right.$$

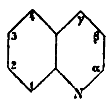
Hydrocarbostyril — α,β-Dichlorchinolin — Chinolin.

Wegen seiner Bildung aus Acridin (S. 552) ist für das Chinolin, wie für das Pyridin eine „Diagonalformel“:



in Vorschlag gebracht worden; bei den nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Chinolin- und Pyridinderivaten statthaben, wird man indessen für den Pyridinkern des Chinolins dieselben Bindungsverhältnisse annehmen müssen, wie für das Pyridin (vgl. S. 519). Zudem ist durch neuere Untersuchungen über die Bildung von Chinochinolinen (S. 552) aus Chinolinen ein neuer Beweis gegen die Diagonalformel erbracht worden (A. **279**, 1).

I s o m e r i e e n d e r C h i n o l i n d e r i v a t e: Man bezeichnet die H-Atome des Pyridinkerns im Chinolin durch α, β, γ, die des Benzolkerns durch 1, 2, 3, 4:



Die Oerter 1, 2, 3 entsprechen in Beziehung auf das N-Atom der Ortho-, Meta- und Para-Stellung im Benzol, der Ort 4 wird A n a - Stellung genannt, es werden dementsprechend für die Benzolkernsubstituenten auch die Bezeichnungen o-, m-, p-, a- gebraucht. Nach anderen Vorschlägen benennt man die Substituenten des Pyridinkerns mit Py-1, -2, 3, die des Benzolkerns mit Bz-1, -2, -3, -4. Es sind je sieben Monoderivate des Chinolins möglich (B. **19**, R. 443).

Synthetische Bildungsweisen der Chinolinderivate:

1) Condensation der o-Amidoderivate solcher Phenylverbindungen, welche ein O-Atom am dritten C-Atom der Seitenkette enthalten (vgl. Indole S. 463).

Z. B. entsteht aus o-*Amidozimmtaldehyd* $C_6H_4<^{NH_2}_{CH:CH.CHO}$ Chinolin, aus o-*Amidozimmtsäuremethylketon*: α-Methylchinolin; aus o-*Amidozimmtsäure*: α-Oxychinolin (Carbostyril) u. a. m.

2) Auf der intermediären Bildung solcher o-Amidoverbindungen beruht wahrscheinlich auch die Condensation von o-Amidobenzaldehyd oder o-Amidobenzophenon mit Substanzen, welche die Atomgruppe $-CH_2.CO-$ enthalten, wie Aldehyde, Ketone, Acetessigester, Malonsäureester, durch Natronlauge zu Chinolinen (F r i e d l ä n d e r, B. **16**, 1833; **25**, 1752):

$$C_6H_4<^{CHO}_{NH_2} + \begin{matrix}CH_3\\ \vdots \\ COCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<^{CH=CH}_{N=\!=CCH_3}$$

o-Amido-benzaldehyd — Aceton — α-Methylchinolin.

Ganz ähnlich entstehen aus Anthranilsäure (S. 203) mit Aldehyden, Ketonen u. s. w. γ-Oxychinoline (Ch. Zt. **17**, Rep. 258; vgl. B. **28**, 2809).

Ein Analogon ist auch die Synthese des Chinolins aus o-Toluidin und Glyoxal (B. 27, 628; 28, R. 743):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{NH_2} + \begin{matrix}OCH\\ \cdot\\ OCH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=CH}$$

3) Chinolin und im Benzolkern substituirte Chinoline werden nach der glatten und sehr allgemeinen Synthese von Skraup durch Erhitzen von Anilinen mit Glycerin und SO_4H_2 auf 140° unter Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel gewonnen:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinolin.}}{C_9H_7N} + 3H_2O + 2H$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin: Acroleïn, das mit Anilin Acroleïnanilin bildet; durch Abspaltung zweier H-Atome wird letzteres zu Chinolin oxydirt. Wie Anilin verhalten sich die Halogen-, Nitro-, Oxyaniline, Toluidine u. s. w., Diamidobenzole bilden Phenanthroline (S. 545), Naphtylamine Naphtochinoline (S. 545). Statt des Gemenges von aromatischem Amin mit Nitrobenzol, kann man auch den entsprechenden Nitrokörper allein anwenden, der dann durch den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff z. Th. reducirt wird. Die erste Synthese dieser Art war die Darstellung des Alizarinblau (S. 546) aus Nitroalizarin (S. 424), Glycerin und Schwefelsäure (A. 201, 333).

Als eine weitere Verallgemeinerung dieser Synthesen kann man die folgenden betrachten:

4a) Sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern substituirte Chinoline werden erhalten durch Condensation von Anilinen mit Aldehyden unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (*Chinaldinsynthesen* von Döbner und v. Miller); aus Anilin und Acetaldehyd entsteht so α-Methylchinolin oder Chinaldin:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3CHO = C_9H_6N(CH_3) + 2H_2O + 2H.$$

Gleich dem Acetaldehyd reagiren alle Aldehyde von der Formel $CHO.CH_2R$, indem zunächst je 2 Moleküle derselben sich zu ungesättigten Aldehyden $CHO.CR:CH.CH_2R$ condensiren, welche dann auf Aniline einwirkend Chinolinbasen mit einer CH_2R Gruppe in α-Stellung bilden.

Da hierbei als Zwischenprodukte Schiff'sche Basen auftreten, nimmt man folgenden Reaktionsverlauf an (B. 24, 1720; 25, 2072, 2864; vgl. Bildungsweise der Indole S. 463):

$$\underset{\text{Crotonaldehydanilin}}{C_6H_5\!-\!N\overset{\cdot\cdot}{}\begin{matrix}CH-CH\\ \quad CHCH_3\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Dihydrochinaldin}}{C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{NH-CHCH_3}} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{Chinaldin}}{C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=CCH_3}}$$

oder

$$\begin{matrix}C_6H_5N:CH-CH\\ \cdot\cdot\\ CCH_3\end{matrix} \xrightarrow{NH_2C_6H_5} \begin{matrix}C_6H_5N:CH-CH_2\\ \cdot\\ C_6H_5NH-CHCH_3\end{matrix} \xrightarrow[-2H]{-C_6H_5NH_2} C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=CCH_3}$$

Der freiwerdende Wasserstoff bewirkt zuweilen eine theilweise Reduktion des Reaktionsproduktes zu Tetrahydrochinolinderivaten (S. 543).

b) Statt 2 Molekülen desselben Aldehyds kann man auch ein Gemisch zweier Aldehyde oder eines Aldehydes mit einem Keton anwenden; in

letzterem Falle entstehen dann α,γ-Di- oder α,β,γ-Trialkylchinoline (C. Beyer **20**, 1908) z. B.

$$C_6H_5\begin{matrix} + CO.CH_3 \ (CH_3) \\ NH_2 + CHOCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3) = CH \\ N = CCH_3 \end{matrix}$$

α,δ-Dimethylchinalin,

c) Ebenso giebt ein Gemisch von Aldehyden mit Brenztraubensäure bei der Condensation mit Anilinen α-Alkylcinchoninsäuren (α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren) (A. **281**, 1):

$$C_6H_5\begin{matrix} + CO.CH_3 \ (COOH) \\ NH_2 + CHO.R \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C(COOH) = CH \\ N = CR \end{matrix}$$

eine Reaktion, welche besonders bei Anwendung von Naphtylamin statt Anilin so glatt verläuft, dass man sie zum *Nachweis von Aldehyden in Gemengen* anwenden kann. Auch aus Brenztraubensäure allein entsteht beim Erhitzen mit Anilin neben Phenyllutidon: α-Methylcinchoninsäure (Aniluvitoninsäure), indem aus 1 Mol. Brenztraubensäure zunächst Aldehyd gebildet wird.

5) Oxychinolinderivate entstehen durch Ringschluss aus Anilinderivaten von β-Ketonsäuren und β-Dicarbonsäuren:

a) Acetessigsäureanilid (aus Acetessigester und Anilin bei 110°) wird durch conc. Säuren zu γ-Methylcarbostyril oder γ-Methyl-α-oxychinolin condensirt (Knorr, A. **236**, 112):

$$\begin{matrix} OC(CH_3).CH_2 \\ C_6H_5.NH.CO \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3) = CH \\ N = C(OH) \end{matrix}$$

Acetessigsäureanilid γ-Methyl-α-oxychinolin.

Aehnlich giebt Methylacetessigsäureanilid β,γ-Dimethylcarbostyril, Acetessigsäuremethylanilid das n-Methylderivat des γ-Methylpseudocarbostyrils (S. 541).

b) β-Anilidocrotonsäureester (aus Acetessigester und Anilin bei gew. Temperatur) dagegen liefert das γ-Oxy-α-methylchinolin (Conrad und Limpach, B. **24**, 2990):

$$C_6H_5\begin{matrix} ROCO - CH \\ NH - CCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) = CH \\ N = CCH_3 \end{matrix}$$

β-Anilidocrotonsäureester α-Methyl-γ-oxychinolin.

Aehnlich reagiren Benzoylessigester, Acetondicarbonsäureester u. a. Aus Benzanilidimidchlorid (S. 191) und Na-Malonsäureester entsteht Anilbenzoylmalonsäureester, welcher sich zu α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureester condensirt (B. **19**, 1541):

$$C_6H_5\begin{matrix} RO.CO\text{-}CH.CO_2R \\ N = CC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) = C.CO_2R \\ N = C.C_6H_5 \end{matrix}$$

Anilbenzoylmalonsäureester α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureester.

Aus Malonanilidsäure entsteht mit PCl_5: α,β,γ-*Trichlorchinolin* (B. **18**, 2975, **20**, 1235), ähnlich reagiren Alkylmalonsäuren.

6) Die der Verwandlung von Pyrrolen in Pyridine analoge Ueberführung von *Indolen* und Alkylindolen durch Einwirkung von Jodalkyl in trialkylirte *Dihydrochinoline* wurde bereits S. 464 besprochen. Beim Erhitzen von Methylketol mit Natriumalkoholat und CCl_3H oder CBr_3H entstehen β-Brom- und Chlorchinaldin (B. **21**, 1940).

Verhalten: Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch. Gleich den Pyridinen sind sie tertiäre Basen, geben daher wie jene

1) *Salze* und *Doppelsalze* (vgl. Quecksilbersalze, B. **28**, R. 617); die Pt-Doppelsalze bleiben beim Kochen unverändert (vgl. S. 522);

2) mit Jodalkylen Ammonium- (*Chinolinium*-)verbindungen; die Additionsfähigkeit für Jodalkyle ist jedoch durch die Natur der Substituenten in den Chinolinen beschränkt (B. **24**, 1984).

Die aus den Alkylchinoliniumjodiden gewonnenen Hydroxyde sind gleich den Pyridiniumhydroxyden unbeständig. Durch Natronlauge werden sie in der Weise verändert, dass sich neben einander Dihydrochinoline und α-Oxodihydrochinoline (α-Chinolone) bilden (A. **282**, 363):

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3)(OH)=CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3)-CH_2\end{matrix} \\ C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3)-CO\end{matrix}\end{cases}$$

Behandelt man Gemische von Alkylchinoliniumjodiden und homologen Alkylchinoliniumjodiden mit Kali, so entstehen prachtvolle, aber wenig beständige, blaue Farbstoffe, *Cyanine*, deren Constitution noch nicht näher erforscht ist (B. **18**, R. 171.

Mit Alkoholen geben die Chinoliniumhydroxyde leicht unter H_2O-Austritt *Alkoholate* ($-\overset{||}{N}<\begin{matrix}OR\\ CH_3\end{matrix}$).

3) Aehnlich dem Pyridin wird das Chinolin durch Salpetersäure oder Chromsäure wenig angegriffen; durch Kaliumpermanganat dagegen wird der Benzolkern zerstört unter Bildung von *α,β-Pyridindicarbonsäure* oder Chinolinsäure (S. 529). Die homologen Chinoline, sowohl die im Pyridinkern, als auch die im Benzolkern alkylirten, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu den entsprechenden *Chinolincarbonsäuren* oxydirt; durch MnO_4K dagegen wird auch in ihnen meist der Benzolkern unter Bildung von *Pyridinpolycarbonsäuren* zerstört (B. **23**, 2252).

Aus α-Alkylchinolinen werden jedoch durch MnO_4K unter Zerstörung des Pyridinkerns Säurederivate der o-Amidobenzoësäure gebildet; α-Phenylchinolin giebt so *Benzoylanthranilsäure* (B. **19**, 1196). Aehnlich wird auch durch Oxydation der Chinoliniumverbindungen der Pyridinkern gespalten.

4) Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nimmt der Pyridinkern der Chinoline 4H-Atome auf unter Bildung von Tetrahydrochinolinen; durch energische Reduktion entsteht schliesslich Dekahydrochinolin.

Die Zahl der bekannt gewordenen Chinolinderivate ist eine sehr grosse; zum Theil sind sie als Antiseptica, Antipyretica, Farbstoffe u. s. w. von technischer Bedeutung. Es sind im Folgenden nur die wichtigeren Substanzen dieser Gruppe aufgeführt.

Chinolin C_9H_7N, Sdep. 239°, spec. Gew. 1,095 (20°), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche stark antiseptisch wirkt. Es findet sich im Knochenöl und Steinkohlentheer, entsteht aus verschiedenen Alkaloïden, und wird auf synthetischem Wege dargestellt nach der Methode von Skraup durch mehrstündiges Kochen eines Gemenges von Glycerin (120 g), Anilin (38 g), Schwefelsäure (100 g) und Nitrobenzol (24 g) (B. 14, 1002; 27, 574). Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, von denen das Bichromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, Schmp. 165°, schwer löslich ist. Mannonsaures Chinolin geht beim Erhitzen zum Theil in gluconsaures über (I, 542). Jodmethylat $C_9H_7N.JCH_3$, Schmp. 72°, giebt mit Natronlauge n-Methyldihydrochinolin und n-Methyl-α-chinolon. Chinolinbetaïn $C_9H_7\overline{N.CH_2.CO.O}$, Schmp. 171°; sein HCl-Salz entsteht aus Chinolin und Chloressigsäure. Durch Reduction des Chinolins entstehen Di-, Tetra- Hexa- und Dekahydrochinolin (S. 543, 544).

Homologe Chinoline: Von den Methylchinolinen sind alle 7 Isomeren bekannt. Die 4 im Benzolkern methylirten Chinoline, auch Toluchinoline oder Methylbenzchinoline genannt, entstehen nach der Reaktion von Skraup aus den 3 Toluidinen: **o-Methylchinolin**, Sdep. 248°, p-Sdep. 257°, m-Sdep. 248°, a-Sdep. 250°.

α-Methylchinolin, Chinaldin $C_9H_6N(CH_3)$, Sdep. 247°, findet sich im Steinkohlentheerchinolin (bis 25 pct.) (B. 16, 1082); es entsteht nach den verschiedenen S. 534, 535, angeführten synthetischen Methoden; ferner durch Reduktion von γ-Oxychinaldin (S. 541) und durch Schmelzen von Aethylacetanilid $C_6H_5N(C_2H_5).CO.CH_3$ mit Chlorzink (B. 23, 1903). Dargestellt wird es nach der Methode von Döbner-Miller durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Paraldehyd und roher Salzsäure (B. 16, 2465).

Durch Chromsäure wird es zu α-Chinolincarbonsäure oxydirt (vgl. S. 537).

Die CH_3-Gruppe des Chinaldins ist sehr reaktionsfähig. Mit Aldehyden der Fett- und Benzolklasse bildet es leicht Condensationsprodukte (B. 20, 2041), so mit Formaldehyd α-Oxäthylchinolin, aus dem durch H_2O-Abgabe α-Vinylchinolin $C_9H_6(C_2H_3)N$ entsteht (B. 27, 2689). Mit Chloral entsteht die Verbindung $C_9H_6N.CH:CH.CCl_3$, Schmp. 144°, welche durch Kochen mit CO_3K_2: α-Chinolinacrylsäure $C_9H_6N.CH:CH.COOH$ giebt; letztere bildet durch Oxydation α-Chinolinaldehyd $C_9H_6N.CHO$. Durch HBr-Säure oder Soda wird die Chinolinacrylsäure in α-Chinolinmilchsäure umgewandelt (B. 21, R. 635; ähnliche Verbindungen B. 22, 271). Mit Phtalsäureanhydrid bildet Chinaldin einen gelben Farbstoff, Chinophtalon $C_6H_4(C_2O_2):CH.NC_9H_6$ (vgl. S. 234), Schmp. 235°. Das Na-Salz seiner Sulfosäure bildet das Chinolingelb des Handels, das Seide und Wolle schön gelb färbt.

β-Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$, Schmp. 10—14°, Sdep. 250° (B. 20, 1916); **γ-Methylchinolin, Lepidin**, Sdep. 257°, findet sich neben Chinolin und Chinaldin im Steinkohlentheer und wird aus Cinchonin durch Destillation mit Kali und nach den synthetischen Methoden gewonnen; beide Methyl-

chinoline geben mit Chromsäure die entsprechenden Chinolinmonocarbonsäuren, mit Chamäleon: Pyridintricarbonsäuren.

α,β-Dimethylchinolin $C_9H_5(CH_3)_2N$, Sdep. 261° (B. **22**, 267); **α,γ-Dimethylchinolin**, Sdep. 266°, wird aus Acetylaceton mit Anilin, sowie aus dem Dihydrotrimethylchinolin gewonnen, welches aus Indol mit Jodmethyl entsteht (S. 542).

β,γ-Dimethylchinolin, Schmp. 65°, Sdep. 290°, aus β,γ-Dimethylcarbostyril.

Ueber o- und p-**Toluchinaldin** $CH_3C_6H_3[C_3H_2(CH_3)N]$ vgl. B. **23**, 3483.

α-Aethylchinolin $C_9H_6(C_2H_5)N$, Sdep. 255—260° und **β-Aethylchinolin**, Sdep. 265°, entstehen auch aus Aethylchinoliniumjodid durch Erhitzen auf 250° (analog der Bildung von Alkylpyridinen S. 523) **γ-Aethylchinolin**, Sdep. 270—275°.

Ueber **Trimethylchinoline** s. B. **21**, R. 138.

α-Phenylchinolin $C_9H_6(C_6H_5)N$, Schmp. 84°, Sdep. über 300°, aus Anilin und Zimmtaldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, wird durch Chamäleon zu Benzoylanthranilsäure oxydirt.

β-Phenylchinolin Oel, in der Kälte erstarrend (B. **16**, 1836). **γ-Phenylchinolin**, Schmp. 61°, aus seiner α-Carbonsäure erhalten, steht in naher Beziehung zu den Chinaalkaloïden (S. 563) (B. **20**, 622). Ueber **γ-Chinolinphenole** s. B. **27**, 907 (S. 567). **γ-Phenyl-α-methylchinolin**, **γ-Phenylchinaldin** $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$, Schmp. 99°, entsteht auch durch Condensation von Benzoylaceton mit Anilin (B. **20**, 1771), giebt durch Oxydation seines *Phtalons* $C_9H_5(C_6H_5)NCH:(C_2O_2)C_6H_4$ mit Chromsäure γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure, welche unter CO_2-Abgabe γ-Phenylchinolin bildet. **α-Phenyl-γ-methylchinolin**, Schmp. 65°, (B. **19**, 1036), wird auch aus Flavenol (s. u.) durch Destillation mit Zinkstaub erhalten; sein p-Amidoderivat, das sog. **Flavanilin**, *α-Amidophenyl-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4NH_2)N$ (B. **19**, 1038), dessen einsäurige gelb gefärbte Salze früher als *Farbstoffe* Anwendung fanden (B. **15**, 1500), entsteht durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon. Durch salpetrige Säure bildet das Flavanilin **Flavenol** α-p-*Phenol-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4OH)N$.

Verschiedene isomere **Dichinolyle** $(C_9H_6N)_2$ sind durch Kochen von Chinolin mit Natrium, ferner durch Leiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren und schliesslich aus Benzidin u. a. nach der Skraup'schen Chinolinsynthese erhalten worden (M. **8**, 121; B. **17**, 1965: **20**, 634 u. a.)

Trichinylmethan $CH(C_9H_6N)_3$, Schmp. 202° entsteht aus Pararosanilin (S. 353) nach der Reaction von Skraup (B. **24**, 1606, 2267).

Halogen-, Sulfo-, Nitroderivate der Chinoline. Halogen-, Nitro- oder Sulfoderivate des Chinolins, welche die Substituenten im Benzolkern haben, werden nach den allgemeinen, beim Benzol und Naphtalin besprochenen Methoden der Einführung solcher Gruppen gewonnen; oder aber man unterwirft die entsprechenden substituirten Benzolderivate den S. 535 angeführten Chinolinsynthesen. Schwieriger ist es Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppen in den Pyridinkern des Chinolins einzuführen. Py-Chlorderivate des Chinolins werden vorzugsweise durch Einwirkung von PCl_5 auf Py-Oxychinoline gewonnen. Bemerkenswerth ist die leichte Beweglichkeit der in α- oder γ-Stellung befindlichen Halogenatome im Chinolin, welche leicht durch OH, NHR und dergl. ersetzt werden können.

α-Chlorchinolin C_9H_6ClN, Schmp. 38°, Sdep. 267°, aus Carbostyril und PCl_5 (B. **15**, 333). **α-Bromchinolin**, Schmp. 49° (J. pr. Ch. [2] **41**, 41). **β-Brom-**

chinolin, Schmp. 13⁰, Sdep. 276⁰, durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Brom (B. 27, R. 732; 25, R. 422). γ-**Chlorchinolin**, Schmp. 34⁰, aus Kynurin (S. 541), sowie aus γ-Amidochinolin (B. 27, R. 748). γ-**Bromchinolin** aus Kynurin mit PBr_5 (B. 27, R. 732). α-**Jodchinolinjodmethylat** $C_9H_6JN.JCH_3$, Schmp. 212⁰, entsteht aus α-Chlorchinolin mit Jodmethyl (A. 282, 376). α-**Methyl-β-chlorchinolin**, Schmp. 72⁰, aus Methylketol, CCl_3H und Natriumalkoholat (B. 21, 1942). α,β-**Dichlorchinolin**, Schmp. 105⁰, aus Hydrocarbostyril mit PCl_5. α,β,-γ-**Trichlorchinolin** $C_9H_4Cl_3N$, Schmp. 107⁰, aus Malonanilsäure mit PCl_5 (B. 17, 737) (S. 536).

A m i d o c h i n o l i n e: Im Benzolkern amidirte Chinoline entstehen durch Reduction der betreffenden Nitrochinoline; Py-α- und γ-Amidochinolinderivate durch Erhitzen von α-, oder γ-Chlor- (Brom-) chinolinen mit Aminen.

α-**Amidochinolin** $C_9H_6(NH_2)N$, Schmp. 114⁰, wird erhalten durch reducirende Spaltung von α-P h e n y l h y d r a z i d o c h i n o l i n $C_9H_6(NH.NHC_6H_5)N$, dem Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin auf α-Chlorchinolin; durch Oxydation liefert das Phenylhydrazidochinolin; α-P h e n y l a z o c h i n o l i n $C_9H_6(N:NC_6H_5)N$ (B. 24, 2819). α-A m i d o c h i n o l i n j o d m e t h y l a t $C_9H_6(NH_2)N.JCH_3$, Schmp. 247⁰, entsteht direkt aus NH_3 und α-Jodchinolinjodmethylat (A. 282, 380). α-**Phenylamidochinolin** $C_9H_6(NHC_6H_5)N$, Schmp. 98⁰, aus α-Chlorchinolin und Anilin bei 200⁰ (B. 18, 1532). γ-**Amidochinolin**, Schmp. 142—144⁰ entsteht aus Cinchoninsäureamid mit Brom und Kalilauge (vgl. Amidopyridine S. 526). γ-**Amidochinaldin** $C_9H_5(CH_3)(NH_2)N$, Schmp. 270⁰, (B. 21, 1980).

Oxychinoline: Die Oxychinoline zeigen den Charakter von Basen und Phenolen. Im Benzolkern hydroxylirte Chinoline, auch C h i n o p h e n o l e oder O x y b e n z c h i n o l i n e genannt, entstehen nach den synthetischen Methoden von S k r a u p und D ö b n e r - M i l l e r aus Amidophenolen, oder durch Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kali; in die entstehenden Oxychinoline kann man dann durch Kalischmelze weitere Hydroxylgruppen einführen (B. 28, R. 912). 1-**Oxychinolin** $C_6H_3(OH):(C_3H_3N)$, Schmp. 75⁰, Sdep. 266⁰ aus 1-Chinolinsulfosäure (B. 16, 712); von ihm ausgehend gewinnt man 1-**Aethoxy-4-acetamidochinolin**, **Analgen** $C_6H_2(OC_2H_5)(NH.COCH_3):(C_3H_3N)$, Schmp. 155⁰, welches als schmerzstillendes Mittel empfohlen wird. p-**Oxychinolin**, Schmp. 194⁰, entsteht auch das Xanthochinsäure (S. 542) durch CO_2-Abspaltung.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline. Aehnlich wie bei den Oxypyridinen (oder Pyridonen S. 525) bleibt es unentschieden, ob den Oxychinolinen der α- und γ-Stellung, die Hydroxyl- oder Ketoform zukommt; dagegen existiren Aether beider Formen, z. B. des Carbostyrils und Pseudocarbostyrils: $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\\|\\N{=}COR\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\|\\NR{-}CO\end{matrix}$.

α-**Oxychinolin, Carbostyril** $C_9H_7ON\,(+H_2O)$, Schmp. 199⁰, das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure (S. 206), wird aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction gewonnen (B. 14, 1916). Es entsteht ferner aus α-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser oder aus Chinolin beim Erwärmen mit Chlorkalklösung (B. 21, 619). Seine Salze mit Alkalien und Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Durch Chamäleon wird es zu Oxalylanthranilsäure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH.CO.CO_2H\end{matrix}$ oxydirt, durch Na und Alkohol zu Tetrahydrochinolin reducirt.

Carbostyrilmethyläther, Sdep. 247°, ·aethyläther, Sdep. 256° oder α-Methoxy- und Aethoxychinolin sind Oele, die durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Na- oder Ag- Salz des Carbostyrils, aus α-Chlorchinolin mit Na-alkoholaten und auch aus den o-Amidozimmtsäureestern mit alkoh. $ZnCl_2$ entstehen. Pseudocarbostyril-methyläther, Schmp. 71°, Aethyläther, Schmp. 54°, entstehen aus Jodalkyl mit freiem Carbostyril, ferner aus Methyl- und Aethylchinoliniumjodid durch Natronlauge (vgl. S. 537).

1-Nitrocarbostyril $C_9H_6(NO_2)ON$, Schmp. 168°, entsteht aus Nitrocumarin (S. 277) mit alkoh. NH_3. **3-Oxycarbostyril**, Schmp. über 300°, durch Condensation der durch elektrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure gewonnen. 6-Amido-m-cumarsäure (S. 278).

γ-Methyl-α-oxychinolin, γ-Methylcarbostyril oder **Lepidon** $C_9H_6(CH_3)ON$, Schmp. 223°, Sdep. 270° (17 mm), aus Acetessigesteranilid (S. 536), sein Lactimäther α-Methoxy-γ-methylchinolin, Sdep. 276°, entsteht aus α-Chlorlepidin mit $NaOCH_3$; der Lactamäther: n-Methyllepidon, Schmp. 131°, aus Acetessigester und Methylanilin (S. 536).

γ-Oxy-α-methylchinolin, γ-Oxychinaldin $C_9H_6(CH_3)ON$ (+ $2H_2O$), Schmp. 231°, aus β-Anilidocrotonsäureester (S. 536) giebt ebenfalls 2 isomere Aether: das γ-Methoxychinaldin, Sdep. 298°, und das n-Methylchinaldon, Schmp. 175°, (B. **22**, 78).

γ-Oxychinolin, Kynurin C_7H_7ON(+ $3H_2O$), Schmp. 201°, entsteht durch Erhitzen von Kynurensäure oder Oxychinolincarbonsäure, ferner durch Oxydation von Cinchonin oder Cinchoninsäure (B. **22**, R. 758), giebt mit PCl_5 γ-Chlorchinolin (B. **27**, R. 748), (S. 540).

α,γ-Dioxychinolin $C_9H_7O_2N$, sublimirend, entsteht aus γ-Bromcarbostyril mit Kali, und aus α-Amidophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit SO_4H_2 (B. **15**, 2151), (S. 281). Durch Reduction seines β-Nitrosoderivates entsteht **α,β,γ-Trioxychinolin** $C_9H_7O_3N$, welches durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure (S. 257) und **Chinisatin** oder **Triketotetrahydrochinolin** oxydirt wird (B. **17**, 985).

Chinolinaldehyde und **Chinolinketone: α-Chinolinaldehyd** $C_9H_6(CHO)N$, Schmp. 71°, entsteht aus α-Chinolinacrylsäure (S. 538) mit MnO_4K.

Py-Chinolinketone entstehen nach der synthetischen Bildungsweise 2) S. 534 aus o-Amidobenzaldehyd mit β-Diketonen: **β-Acetylchinaldin** $C_9H_5(CH_3)(COCH_3)N$, Schmp. 57,5° (B. **25**, 1756). **β-Acetylcarbostyril** $C_9H_6(COCH_3)ON$, Schmp. 232°, aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester, (B. **16**, 1838).

Chinolincarbonsäuren: Die Chinolincarbonsäuren zeigen den Charakter von Amidosäuren; im Benzolkern substituirte Carbonsäuren werden nach den synthetischen Methoden aus den Amidobenzoësäuren (vgl. B. **28**, 2809), ferner durch Oxydation von Bz-Alkylchinolinen mit Chromsäure erhalten. Ebenso entstehen die Py-Chinolincarbonsäuren aus den Py-Alkylchinolinen mit Chromsäuremischung, dabei werden am leichtesten Alkylgruppen in γ-Stellung oxydirt, schwerer in β- und am schwierigsten in α-Stellung befindliche Alkylreste (B. **23**, 2254) (vgl. (S. 537). Beim Erhitzen werden die Carboxylgruppen unter Bildung der betr. Chinoline abgespalten; Säuren, welche Carboxyl in der α-Stellung haben, werden durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

o-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N(COOH)$, Schmp. 187°, m-Säure, Schmp. 248°, p-Säure, Schmp. 291°, a-Säure, Schmp. 360°, (A. **237**, 325; B. **19**, R. 443, 548).

Chinaldinsäure, α-Chinolincarbonsäure (+ $2H_2O$), Schmp. 156° u. Z. aus Chinaldin. β-Chinolincarbonsäure, Schmp. 171°, entsteht auch aus Acridinsäure (s. u.)

Cinchoninsäure, γ-Chinolincarbonsäure krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. H_2O, Schmp. 254°, ist zuerst durch Oxydation von Cinchonin mit MnO_4K oder NO_3H erhalten worden; giebt leicht Chinolin: durch Chamäleon wird sie zu α,β,γ-Pyridintricarbonsäure oxydirt,

α-Alkylchinchoninsäuren entstehen durch Condensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure und Anilinen (B. **22**, R. 23, A. **281**, 1), (S. 536).

α-Methylcinchoninsäure, *Aniluvitoninsäure* $C_9H_5(CH_3)(COOH)N$ (+ H_2O), Schmp. 240° u. Z., entsteht aus Brenztraubensäure und Anilin (B. **20**, 1769), (vgl. S. 70).

α-Methylchinolin-β-carbonsäure, Schmp. 234° u. Z. entsteht aus o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (vgl. S. 534).

Acridinsäure, α,β-Chinolindicarbonsäure $C_9H_5N(COOH)_2$ krystallisirt mit 1 oder $2H_2O$, Zsp. 120—130°, entsteht durch Oxydation von Acridin (S. 552) mit Chamäleon ähnlich wie aus Chinolin α,β-Pyridindicarbonsäure.

α,γ-Chinolindicarbonsäure, Schmp. 246° u. Z., entsteht aus α-Cinnamenylcinchoninsäure (B. **22**, 3009) durch Oxydation mit MnO_4K.

Oxychinolincarbonsäuren: α-Oxychinolin-β-carbonsäure $C_9H_5(OH)(COOH)N$, Schmp. über 320° u. Z., aus Amidobenzaldehyd und Malonsäure (S. 534). α-Oxychinolin-γ-carbonsäure, Schmp. über 310° u. Z., durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali (vgl. Oxychinolinsäure S. 530); beide Säuren zerfallen beim Erhitzen ihrer Silbersalze in CO_2 und Carbostyril. γ-Oxychinolincarbonsäure, Kynurensäure (+ H_2O), Schmp. 257°, findet sich im Hundeharn bei Fleischfütterung; zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Kynurin.

p-Oxychinolin-γ-carbonsäure, Xanthochinsäure $C_9H_5(OH)(COOH)N(+H_2O)$, Schmp. 320° u. Z. entsteht aus p-Sulfocinchoninsäure beim Schmelzen mit Kali. Ihr Methylphenoläther ist die Chininsäure $C_9H_5(OCH_3)(COOH)N$, Schmp. 280°, welche aus Chinin und Chinidin durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht.

γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure $C_9H_4(CH_3)ON(COOH)$, Schmp. 245° u. Z., entsteht durch Condensation von Anthranilsäure mit Acetessigester (B. **27**, 1396).

Hydrochinoline.

Dihydrochinolinderivate werden beim Behandeln von Alkylchinoliniumjodiden (S. 537) mit Natronlauge erhalten; so entsteht aus dem Jodmethylat der Chinchoninsäure n-Methyldihydrocinchoninsäure $C_6H_4:[C_3H_5(COOH)N.CH_3]$) neben n-Methylchinolon-γ-carbonsäure (A. **282**, 365 vgl. B. **25**, 3326); diese Substanzen sind jedoch sehr leicht veränderlich.

Trialkyldihydrochinoline erhält man aus Indol und Alkylindolen durch Erhitzen mit Alkyljodiden und Alkoholen auf 100°. **Trimethyldihydrochinolin** $C_9H_6(CH_3)_3N$, Sdep. 244°, wird so aus Indol, α-Methyl- oder α,β-Dimethylindol (B. **23**, 2630) mit Jodmethyl und Methylalkohol gewonnen; es geht durch Reduction leicht in eine Tetrahydrochinolinbase über, welche in α,γ-Dimethylchinolin (S. 539) übergeführt werden kann (B. **26**, 1811). Durch Erhitzen seines HJ-Salzes im CO_2-Strom wird das Trimethyldihydrochinolin wieder in Trimethylindol zurückgeführt. Merkwürdiger Weise zeigt es auch in seinen Reactionen noch das Verhalten eines Indolderivates (B. **27**, 3077).

Ketodihydrochinoline oder Chinolone sind die n-Alkyläther der Oxychinoline (S. 540).

Tetrahydrochinoline: Bei der Reduction der Chinolinderivate mit Sn und Salzsäure oder Na und Alkohol bilden sich Tetrahydrochinoline, indem der Pyridinkern 4 H-Atome aufnimmt. Durch diesen Vorgang wird die chemische Natur des Chinolinderivats wesentlich geändert: *Die Tetrahydrochinoline verhalten sich wie secundäre fettaromatische Amine*; sie liefern mit salpetriger Säure: n-Nitrosamine, welche sich leicht in p-Nitrosoamine umlagern, mit Diazobenzolsalzen: Diazoamidoverbindungen, welche leicht in p-Azophenylderivate übergehen u. s. f. Diese Aenderung der chemischen Natur des Chinolins ist ein ähnlicher Vorgang, wie die der Indole beim Uebergang in Dihydroïndole (S. 467); die Tetrahydrochinoline sind als Ringhomologe der Dihydroïndole zu betrachten:

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{NH}{>}CHCH_3 \qquad\qquad C_6H_4{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-CHCH_3}$$

Dihydromethylketol Tetrahydrochinaldin,

während die Grundkörper, Indole und Chinoline, sich sehr verschieden verhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure, Silberacetat oder $Hg(NO_3)_2$ werden die Tetrahydrochinoline wieder in Chinoline zurückgeführt (B. **27**, 824).

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, Sdep. 244⁰, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es wird erhalten aus Chinolin, α- und γ-Chlorchinolin mit Fe und Salzsäure, aus Carbostyril mit Natrium und Alkohol (B. **23**, 1142). Mit salpetriger Säure giebt es ein n-Nitrosoderivat, welchee leicht in p-Nitrosotetrahydrochinolin, Schmp. 134⁰, (B. **16**, 732) umgelagert wird; mit Benzoylchlorid entsteht: n-Benzoyltetrahydrochinolin, Schmp. 75⁰, mit Methyljodid: n-**Metyltetrahydrochinolin, Kairolin** $C_9H_{10}N.CH_3$, Sdep. 245⁰, welches ebenso wie **Kairin**, das salzsaure Salz des **o-Oxy-n-methyltetrahydrochinolins** $C_9H_9(OH)N.CH_3$, Schmp. 114⁰, und **Thallin**, das schwefelsaure Salz des p-**Methoxytetrahydrochinolins** $C_9H_9(OCH_3)NH$, Schmp. 42⁰, Sdep. 283⁰, als Fiebermittel empfohlen wurde.

Tetrahydrotoluchinolin $CH_3C_6H_3{:}[C_3H_7N]$, Sdep. 257⁰, entsteht auch durch Kochen von Toluidin mit Trimethylenchlorobromid (B. **24**, 2061; **25**, 2805):

$$CH_3C_6H_4NH_2 + \begin{matrix}BrCH_2-CH_2\\ ClCH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_3C_6H_3{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}$$

Nitrosoderivat, Schmp. 51⁰; Benzoldiazo-verbindung, Schmp. 99⁰.

Tetrahydrochinaldin $C_6H_4{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-\overset{*}{C}HCH_3}$, Sdep. 247⁰, entsteht auch bei der Reduction von o-Nitrophenaethylmethylketon $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2CH_2COCH_3}$ (B. **14**, 890); durch Oxydation seines Benzoylderivates wird es zu o-Benzoylamidophenylacrylsäure gespalten. Das Tetrahydrochinaldin besitzt ein asymmetrisches C-Atom, und ist mittelst seines Bitartrats in 2 optisch active Componenten gespalten worden (B. **27**, 77).

Ketoderivate des Tetrahydrochinolins sind die δ-Lactame von o-Amidophenylfettsäuren, wie **Hydrocarbostyril** oder o-Amidophenylpropion-

säurelactam (S. 206); Triketotetrahydrochinolin ist das **Chinisatin** oder o-Amidobenzoylglyoxylsäurelactam (S. 257).

Hexa- und Dekahydrochinoline: Erhitzt man das Chinolin oder Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf höhere Temperatur, so nimmt auch der Benzolkern H-Atome auf und man erhält aus dem Reactionsproduct neben wenig **Hexahydrochinolin** $C_9H_{13}N$, Sdep. 226°, (B. 27, 1459) und anderen Producten hauptsächlich:

Dekahydrochinolin $C_9H_{18}N$, Schmp. 48°, Sdep. 204°, eine leicht flüchtige, stark alkalisch reagirende Substanz, welche betäubend, dem Coniin ähnlich riecht. Während das Tetrahydrochinolin im Verhalten den gemischten fett-aromatischen Basen gleicht, zeigt das Dekahydrochinolin die Eigenschaften eines secundären Amins der Fettreihe; es ist das *Piperidin der Chinolingruppe*:

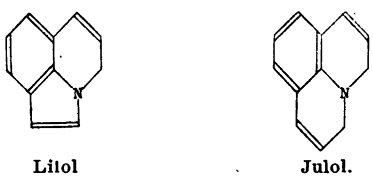
CH₂—CH₂—CH₂ / CH₂—NH —CH₂ — Piperidin; CH₂—CH₂—CH—CH₂—CH₂ / CH₂—CH₂—CH —NH —CH₂ — Dekahydrochinolin.

Durch Oxydation seines Benzoyl- und Urethanderivats erleidet das Dekahydrochinolin ganz ähnliche Spaltungen wie das Piperidin: man erhält benzoylirte o-Amidohexahydrophenylpropionsäure und das Methylurethan der o-Amidohexahydrophenylessigsäure:

$C_6H_{10}<^{CH_2-CH_2}_{N(COC_6H_5).CH_2} \rightarrow C_6H_{10}<^{CH_2-CH_2COOH}_{NH(COC_6H_5)}$, $C_6H_{10}<^{CH_2-CH_2}_{N(CO_2CH_3).CH_2} \rightarrow C_6H_{10}<^{CH_2COOH}_{NH(CO_2CH_3)}$

Die freie o-Amidohexamethylenpropionsäure anhydrisirt sich sehr leicht zu **Dekahydrocarbostyril** $C_6H_{10}<^{CH_2-CH_2}_{NH-CO}$ (S. 297) (B. 27, 1458).

Als Abkömmlinge von Hydrochinolinen sind die sog. **Julol-** und **Lilol**-derivate zu betrachten, welche sich von den hypothetischen Stammsubstanzen ableiten:



Lilol Julol.

Lilol ist aufzufassen als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyrrolkern oder des Pyridinkerns mit dem Indolkern, das Julol als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyridinkern.

Diketomethyllilolidin $CO-C_6H_3<^{CH_2}_{N}>CHCH_3$ (CO und CH_2—CO verbunden) entsteht aus Malonsäureester mit Dihydromethylketol (S. 467) und ist im Anschluss an letzteres bereits erwähnt worden.

Ketomethyljulolin $(CH_3)C-C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{N-CH_2}$ (HC—CO), Schmp. 130°, wird aus Tetrahydrochinolin mit Acetessigester gewonnen (B. 24, 845).

Julolidin $CH_2-C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{N-CH_2}$ (CH_2—CH_2), Schmp. 40°, wird durch Kochen von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Trimethylenchlorobromid, oder Anilin mit

2 Mol. Trimethylenchlorbromid erhalten (B. **25**, 2801). Beide Julolderivate sind Basen, während das Diketojulolidin $\begin{matrix} CO-C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ N\text{——}CH_2\end{matrix} \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\text{————}CO \end{matrix}$, aus Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester, nur saure Eigenschaften besitzt.

III. Condensirte Chinoline.

Aehnlichen Condensationen, wie die Aniline in den Chinolinsynthesen, können auch die höheren aromatischen Amine, wie Naphtylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, die Phenylendiamine u. a. unterzogen werden. Alle diese Amine geben mit Glycerin u. s. w. nach Skraup (S. 535) oder mit Aldehyden u. s. w. nach Döbner-Miller (S. 535) höher condensirte Basen, welche den Chinolinkern enthalten.

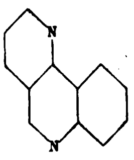
Dabei erfolgt der Anschluss der Pyridinringe im allgemeinen nur an je zwei solche Benzolkernglieder, welche nach den Forderungen der Kekulé'schen Formel durch doppelte Bindungen gebunden sind (B. **26**, R. 402; **27**, R. 631); es spricht dies gegen die verschiedenen centrischen und Diagonal-Formeln, die für Benzol- und Pyridinderivate aufgestellt wurden.

A. Aus den beiden Naphtylaminen entstehen α- und β-Naphtochinolin:

B. Aus Amidoanthracenen entstehen Anthrachinoline:

C. Aus m- und p-Phenylendiaminen entstehen Phenanthroline (I) und Pseudophenanthroline (II); ein drittes isomeres Phenanthrolin (III) wird aus o-Amidochinolin gewonnen; zweckmässig könnte man die 3 Isomeren als o-, m- und p-Phenanthrolin unterscheiden:

D. Aus γ-Amidochinolinen entstehen **Chinochinoline**:



In ihrem Verhalten gleichen alle diese Basen durchaus dem Chinolin:

A. α-**Naphtochinolin** $C_{13}H_9N$, Schmp. 52⁰, Sdep. 251⁰, β-**Naphtochinolin**, Schmp. 93⁰; letzteres bildet sich auch aus den in α-Stellung durch Br oder NO_2 substituirten β-Naphtylaminen unter Abspaltung des Substituenten. Durch MnO_4K geben die Naphtochinoline 2 Phenylpyridindicarbonsäuren (vgl. S. 524). Bemerkenswerth sind die Hydrirungsproducte der Naphtochinoline: Durch Reduction mit Sn und Salzsäure wird wie beim Chinolin zunächst der Pyridinkern hydrirt:

Tetrahydro-(α-)naphtochinolin $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{NH-CH_2}$, Schmp. 46⁰, und die β-Verbindung, Schmp. 63⁰, zeigen das Verhalten von *alkylirten α- und β-Naphtylaminen*. Durch Reduction mit Na und siedendem Amylalkohol entstehen **ar-Octohydro-(α-)naphtochinolin** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{NH-CH_2}$, Schmp. 48⁰ Sdep. 216⁰ (37 mm) und die β-Verbindung, Schmp. 60⁰, Sdep. 325⁰ (717 mm), in welchen ausser dem Pyridinkern noch der äussere Benzolkern H-Atome aufgenommen hat, wodurch sie den Charakter von *aromatischen Aminen des Benzols*, alkylirten Anilinen erhalten. Aus dem β-Naphtochinolin entsteht daneben ein isomeres **ac-Octohydro-(β-)naphtochinolin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH-CH-NH}$ (unten: $CH_2-CH_2-CH_2$), Schmp. 91⁰, Sdep. 321⁰, in welchem der mittlere Benzolkern hydrirt ist, das daher dem Dekahydrochinolin (S. 544) entspricht und Eigenschaften eines phenylirten *secundären Amins der Fettreihe* besitzt.

B. **Anthrachinolin** $C_{17}H_{11}N$, Schmp. 170⁰, Sdep. 446⁰, seine Lösungen zeigen intensiv blaue Fluorescenz. Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht aus ihm ein dem Anthrachinon entsprechendes **Anthrachinonchinolin**, dessen Dioxyverbindung das sog. Alizarinblau darstellt.

Alizarinblau, **Dioxyanthrachinonchinolin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6(OH)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N=CH}$, Schmp. 270⁰, metallglänzende, blauviolette Nadeln, entsteht aus m-Nitro- oder Amidoalizarin mit Glycerin und SO_4H_2 (B. 18, 445) (vgl. S. 535). Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Im Handel kommt es in Form einer violetten Paste vor und wird zum Färben ähnlich wie Alizarin verwendet. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und durch Oxydation an der Luft regenerirt wird, eignet es sich auch zur *Küpenfärbung* (S. 472). Durch Einwirkung von SO_4H_2 werden noch mehrere Hydroxylgruppen in das Alizarinblau eingeführt; es entstehen Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Alizarinindigoblau, welche Gemenge von Sulfosäuren der Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinonchinolinen darstellen (B. 26, R. 711).

C. (m-)**Phenanthrolin** $C_{12}H_8N_2(+2H_2O)$, Schmp. (65⁰) 78⁰, aus m-Diamidobenzol oder 2-Amidochinolin (B. 16, 2519; 23, 1016). p-**Phenanthrolin**,

Pseudophenanthrolin, Schmp. 173°, aus p-Diamidobenzol oder aus Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure, geben bei der Oxydation mit MnO_4K: α,β- und β,β-Dipyridyldicarbonsäure (S. 525) (B. 24, 2623). α-**Methyl-o-phenanthrolin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2(+ 2H_2O)$, Schmp. (53°) 76°, aus 1-Amidochinaldin (B. 22, 253).

D. α-**Methyl-γ-chinochinolin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2$, Schmp. 206°, Sdep. 360°, aus γ-Amidochinaldin, Glycerin, SO_4H_2 und Nitrobenzol (B. 27, R. 632).

IV. Isochinolingruppe.

Während das Chinolin oder Benzopyridin sich vom Pyridin durch Anlagerung des Benzolkerns an die in α- und β-Stellung befindlichen C-Atome ableitet, wird die Formel des isomeren Isochinolins oder Isobenzopyridins gebildet, indem der Benzolkern an die β- und γ-C-Atome des Pyridins sich anschliesst; das *Stickstoff*glied ist also im Isochinolinring vom Benzolkern durch eine Methingruppe getrennt:

Chinolin Isochinolin.

Diese Constitution ergiebt sich aus der Oxydation des Isochinolins zu β,γ-Pyridindicarbonsäure, sowie aus seinen synthetischen Bildungsweisen.

In seinem Verhalten ist das Isochinolin dem Chinolin ähnlich. Es findet sich neben dem Chinolin im Steinkohlentheer (Hoogewerff und van Dorp 1885) und ist die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger, in die Klasse der Opiumbasen gehöriger Alkaloïde, wie *Papaverin*, *Narcotin*, *Hydrastin* u. a. m. (S. 568).

Synthetische Bildungsweisen von Isochinolinderivaten:

1) Durch Ringschluss aus Benzolderivaten der Constitution $C_6H_5-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{N}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO-$ oder $C_6H_5-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{N}-CO-$ werden Isochinoline gebildet. Z. B. entsteht aus Benzylidenamidoacetal oder Benzylamidoacetaldehyd durch Erwärmen mit SO_4H_2 *Isochinolin* (B. 27, R. 628; 28, 764):

$$\begin{array}{l}(RO)_2CH-CH_2\\ \qquad\qquad\quad |\\ C_6H_5-CH{=}N\end{array} \longrightarrow C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH{=}CH\\ \qquad\quad |\\ \diagdown CH{=}N\end{array}$$

Benzylidenamidoacetal Isochinolin.

Aus Acet-ω-phenylaethylamid $C_6H_5.CH_2.CH_2.NHCOCH_3$ entsteht *α-Aethyldihydroisochinolin* (B. 26, 1904); aus *Hippuramid* $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CONH_2$ mit PCl_5 *Trichlorisochinolin* ähnlich wie aus Malonanilsäure $C_6H_5NH.CO.CH_2.COOH$ Trichlorchinolin entsteht (S. 536). Merkwürdig ist die Bildung von Isochinolin aus Zimmtaldoxim und aus Benzylidenacetoxim durch Erhitzen mit P_2O_5 (B. 27, 2795; 28, 818); man wird hierbei eine der Beckmann'schen Umlagerung ähnliche Atomverschiebung annehmen müssen:

$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}N.OH \longrightarrow [C_6H_5.CH{:}CH.NH.COH] \longrightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=N}$

Zimmtaldoxim — Isochinolin.

2) In den Lactonen der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CR=CR_1}{CO-O}$, den sog. Isocumarinen (S. 515), lässt sich das Brückensauerstoffatom mittelst kaltem wässerigem Ammoniak leicht gegen die NH Gruppe austauschen unter Bildung von Isochinolonen oder Isocarbostyrilen, welche durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und HJ + Phosphor oder mit Zinkstaub in Isochinoline übergeführt werden. Durch gleiche Behandlung kann man auch Homophtalimid und die homologen Homophtalimide (S. 238) in Isochinoline umwandeln (B. **21**, 2299; **25**, 1138, 1493, 3563; **26**, 1842):

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CO-NH} \longrightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CCl}{CCl=N} \longrightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=N} \xleftarrow{Zn} C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CO-NH}$

Homophtalimid — α,β-Dichlorisochinolin — Isochinolin — Isocarbostyril.

Isochinolin C_9H_7N, Schmp. 23°, Sdep. 240,5°, ist dem Chinolin sehr ähnlich; man gewinnt es aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheers durch fractionirte Krystallisation der schwefelsauren Salze (B. **18**, R. 384). Es entsteht ausser nach den oben angegebenen Methoden auch durch Destillation von Benzylidenaethylamin $C_6H_5CH{:}N.CH_2.CH_3$ durch rothglühende Röhren (B. **25**, 734). Bei der Oxydation des Isochinolins mit MnO_4K entstehen nebeinander: *Phtalsäure*, durch Zerstörung des Pyridinkerns, und *Cinchomeronsäure* (β,γ-Pyridindicarbonsäure), durch Zerstörung des Benzolkerns.

Aus den Halogenalkyladditionsproducten des Isochinolins entstehen alkylirte Phtalsäureimide $C_6H_4(CO)_2NR$ (B. **21**, R. 786). Jodmethylat $C_9H_7N.JCH_3$. Schmp. 159°, wird durch Ferricyankalium und Natronlauge analog den Chinolinium- und den Pyridiniumjodiden (S. 537) in n-Methylisochinolon übergeführt (B. **26**, R. 270).

α-Methylisochinolin $C_9H_6(CH_3)N$. Sdep. 248°, *Sulfat*, Schmp. 247°, entsteht aus Acetophenonamidoacetal durch SO_4H_2 (B. **27**, R. 628) und ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Papaverolin* (S. 569) gewonnenen Methylisochinolin (B. **23**, R. 653). **β-Methylisochinolin**, Schmp. 68°, Sdep. 246°, entsteht aus Methylisocarbostyril (B. **25**, 3563) durch Zinkstaubdestillation (s. o.). **γ-Methylisochinolin**, Sdep. 256°, aus Dimethylhomophtalimid durch Destillation mit Zinkstaub (B. **21**, 2300). **β-Aethylisochinolin** $C_9(C_2H_5)H_6N$, Sdep. 256°, und **β-Phenylisochinolin** $C_9(C_6H_5)H_6N$, Schmp. 104°, entstehen aus Aethyl- und Phenylisocarbostyril (s. o.) (B. **25**, 3573; **27**, 2237).

Chinolinroth, welches durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Isochinolin und Chinaldin (S. 538) gewonnen wird, hat wahrscheinlich eine dem Malachitgrün (S. 351) ähnliche Constitution (B. **20**, 4). Es ist ein schön rother Farbstoff und besitzt die Eigenschaft photographische Platten orthochromatisch zu machen.

Substituirte Isochinoline: Im Pyridinkern halogensubstituirte Isochinoline bilden sich aus den Isocarbostyrilen (S. 549) und Homo-

phtalimiden (S. 550) mit PCl_5. Chloratome in α-Stellung haben die gleiche Reactionsfähigkeit wie Chloratome in α- oder γ-Stellung des Chinolins (S. 539).

β-Chlorchinolin C_9H_6ClN, Schmp. 48°, Sdep. 281°, entsteht durch partielle Reduction von **α,β-Dichlorisochinolin** $C_9H_5Cl_2N$, Schmp. 122°, Sdep. 306°, welches aus Homophtalimid mit $POCl_3$ gebildet wird (B. **19**, 2355). **α-Chlor-β-methyl-** und **α-Chlor-β-phenylisochinolin**, Schmp. 36° und 77°, aus den entsprechenden Isocarbostyrilen.

Bz-Nitroisochinolin $C_9H_6(NO_2)N$, Schmp. 110°, entsteht durch Nitriren von Isochinolin.

α-Anilido-β-phenylisochinolin $C_9H_5(NHC_6H_5)N$, Schmp. 126°, aus Chlorphenylisochinolin mit Anilin (B. **25**, 2709).

Oxyisochinoline: Als Oxyisochinoline kann man die mit den Carbostyrilen (S. 540) isomeren Isocarbostyrile auffassen, welche aus Isocumarinen mit NH_3 entstehen (S. 548). Eine weitere allgemeine Bildungsweise von Isocarbostyrilen besteht in der Umwandlung der Einwirkungsproducte von Carbonsäureanhydriden auf o-Cyanbenzylcyanid (vgl. S. 283) durch Alkalien:

$$C_6H_5{<}^{CH_2(CN)}_{CN} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4{<}^{C(CN)=CCH_3}_{CN \qquad OCOCH_3} \longrightarrow C_6H_4{<}^{C(CN)=CCH_3}_{CO\text{———}NH}$$

o-Cyanbenzylcyanid — ψ-Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid — γ-Cyan-β-methylisocarbostyril.

Die auf diesem Wege entstehenden Alkylcyanisocarbostyrile spalten leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure die Cyangruppe ab (B. **27**, 827, 2232).

Wie von den Carbostyrilen, so leiten sich auch von Isocarbostyrilen Alkyläther der Hydroxyl- und der Ketoform ab; die letzteren werden aus den Isocarbostyrilen mit Jodalkylen, die ersteren meist aus den α-Chlorisochinolinen mit Natriumalkoholaten gewonnen.

Isocarbostyril, *α-Isochinolon* C_9H_7ON (S. 282) entsteht aus Isocumarin mit NH_3 und aus **Isocarbostyrilcarbonsäure** $C_9H_6ON.COOH$, dem Einwirkungsproduct von NH_3 auf Isocumarincarbonsäure (S. 286) durch CO_2-Abspaltung. **α-Methoxyisochinolin** $C_6H_4{<}^{CH=\!=\!=CH}_{C(OCH_3)=N}$, Sdep. 240°, bildet sich aus dem Ag-Salz des Isocarbostyrils mit Jodmethyl; das isomere **n-Methyl-α-isochinolon** $C_6H_4{<}^{CH=CH}_{CO-N(CH_3)}$, Schmp. 54° (40°: B. **26**, R. 270; **27**, 205), aus Isocarbostyril mit Jodmethyl und Alkali (B. **26**, R. 236) oder aus Methylisochinoliniumjodid mit alkal. Ferricyankalium (S. 548); weitere n-Alkylisochinolone werden durch Einwirkung primärer Amine auf Isocumarin (B. **27**, 198) oder dessen Carbonsäure erhalten. **β-Methylisocarbostyril** $C_9(CH_3)H_6ON$, Schmp. 211°; **β-Aethylisocarbostyril**, Schmp. 141°; **β-Phenylisocarbostyril**, *Isobenzalphtalimidin*, Schmp. 197°, entsteht auch aus Isobenzalphtalid (S. 374) mit NH_3 (B. **18**, 2448; **27**, 2237).

Ein **Bz-2,3,4-Trioxy-γ-methylisocarbostyril** $C_6H(OH)_3{:}[C_3H_2(CH_3)ON]$ entsteht aus dem entsprechenden Isocumarinderivat, welches sich aus Gallacetol $C_6H_2(OH)_3.CO.O.CH_2COCH_3$ mit conc. SO_4H_2 bildet (B. **26**, 419).

Hydroisochinoline. 1) Dihydroisochinoline: **α-Methyldihydroisochinolin** $C_9H_8(CH_3)N$, Sdep. 237—241°, und **α-Phenyldihydroisochinolin** $C_9H_8(C_6H_5)N$, Schmp. 195°, entstehen aus Phenaethylacetamid und Phenaethylbenzamid $C_6H_5CH_2CH_2.NHCO.C_6H_5$ mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$.

Ketodihydroïsochinoline sind die n-Alkylderivate der Isocarbostyrile.

2. Tetrahydroïsochinoline: Bei der Reduction des Isochinolins mit Sn und Salzsäure oder besser Na und Alkohol entsteht unter Hydrirung des Pyridinkerns: Tetrahydroïsochinolin, welches das Verhalten von alkylirten Benzylaminen zeigt, im Gegensatz zum Tetrahydrochinolin das vielmehr die Eigenschaften eines alkylirten Anilins besitzt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-CH_2\end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-NH\end{matrix}$$

Tetrahydrochinolin Tetrahydroïsochinolin.

Tetrahydroïsochinolin $C_9H_{11}N$, Sdep. 233°, ist eine starke Base, die aus der Luft CO_2 absorbirt; es reducirt beim Erwärmen ammoniak. Silberlösung. Nitrosoverbindung, Schmp. 33°. Das Jodmethylat des **n-Methyltetrahydroïsochinolins** $C_9H_{10}N(CH_3)_2J$, Schmp. 189°, bildet sich aus Jodmethyl und Tetrahydroïsochinolin. **n-Benzoyltetrahydroïsochinolin**, Sdep. 245° bis 250° (50 mm) giebt durch Oxydation mit MnO_4K ω-Benzoylamidoaethyl-o-benzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ COOH\quad NHCOC_6H_5\end{matrix}$ (vgl. S. 532). Letzteres anhydrisirt sich leicht zum Benzoylderivat des

Hydroisocarbostyril, *Ketotetrahydroïsochinolin* $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CO-NH\end{matrix}$, Schmp. 71° (B. 26, 1220).

Diketotetrahydroisochinoline sind die Homophtalimide, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\ CO-NH\end{matrix}$ (S. 238).

Zu den Abkömmlingen des Tetrahydroisochinolins gehören auch die später abzuhandelnden Alkaloïde: *Berberin*, *Hystrastin*, *Narcotin* (S. 570).

V. Phenanthridin.

Als ein Benzoderivat sowohl des Chinolins als des Isochinolins kann man das Phenanthridin betrachten, welches sich auch aus dem Phenanthren (S. 411) durch Ersatz einer mittelständigen Methingruppe durch N ableiten lässt:

N=CH

Phenanthridin ist isomer mit den Naphtochinolinen (S. 546).

Phenanthridin $C_{13}H_9N$, Schmp. 104°, Sdep. über 360°, entsteht auf pyrogenem Wege aus Benzylidenanilin:

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \xrightarrow{-2H} \overline{C_6H_4CH{=}NC_6H_4};$$

ferner aus Phenantridon durch Destillation mit Zinkstaub. Durch Oxydation mit Chlorkalk und Cobaltnitrat wird es wieder in Phenantridon (B. 26, 1964), durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in **Dihydrophenanthridin** $\overline{C_6H_4CH_2-NHC_6H_4}$, Schmp. 90°, übergeführt (A. 266, 142).

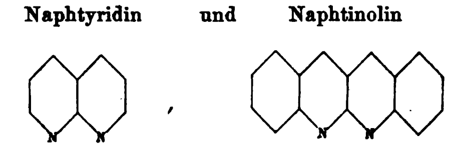
Phenanthridon $C_6H_4CO—NHC_6H_4$, Schmp. 293°, entsteht aus Diphenaminsäure durch Behandeln mit Brom und Alkali:

$C_6H_4(CONH_2)—C_6H_4(COOH) \longrightarrow C_6H_4(NH_2)—C_6H_4(COOH) \longrightarrow C_6H_4—C_6H_4(NH—CO)$

sowie durch Umlagerung von o-Amidodiphenylenketon (S. 415) beim Schmelzen mit Kali (B. 26, R. 712; 28, R. 455). Mit PCl_5 bildet Phenanthridon: Chlorphenantridin $C_6H_4CCl = NC_6H_4$, Schmp. 116°. **n-Methylphenanthridon** $C_{13}H_8ONCH_3$, Schmp. 108°, entsteht aus Methylphenanthridiniumjodid $C_{13}H_9N.JCH_3$ mit alkal. Ferridcyankalium (B. 26, 1962; vgl. Pyridinium- und Chinoliniumverbindungen S. 37, 523).

VI. Naphtyridin, Naphtinolin. Durch den Zusammentritt zweier Pyridinkerne oder zweier Chinolinkerne in naphtalinähnlicher Weise entstehen die hypothetischen Grundkörper:

Naphtyridin und Naphtinolin



von welchen bisher nur Hydroderivate dargestellt worden sind.

Octohydronaphtyridin $C_8H_{14}N_2$, Platindoppelsalz, Schmp. 227°, entsteht aus γ,γ-Diamidodipropylessigsäure (B. 26, 2137):

$CH_2(NH_2)—CH_2—CH_2\text{-}CH(CO.OH)—CH_2—CH_2—CH_2(NH_2) \longrightarrow CH_2—CH_2—CH_2—CH—CH_2—CH_2—CH_2$ (N═C—NH)

Tetrahydronaphtinolin $C_{16}H_{14}N_2$, Schmp. 212°, entsteht durch Reduction von o_2-Dinitrodibenzylessigsäure $C_6H_4(NO_2)—CH_2—CH(OCOH)—CH_2—C_6H_4(NO_2)$ (S. 377), in ähnlicher Reaction, wie das Naphtyridinderivat; durch Oxydation mit Quecksilberacetat geht es leicht in Dihydronaphtinolin $C_{16}H_{12}N_2$, Schmp. 201°, dessen Salze stark grüne Fluorescenz zeigen, durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in: Hexahydronaphtinolin $C_{16}H_{16}N_2$ ($+ {}^1/_2H_2O$), Schmp. 128°, über (B. 27, 2244).

VII. Acridingruppe.

Das Acridin stellt ein Anthracen dar, dessen eine mittlere CH Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

```
        8        ms        4
 7 CH═CH\    CH    /CH═CH 3
   |     C═══C═══C     |
   |     ‖   |   ‖     |
 6 CH\   C   N   C   /CH 2
      CH═/  \ /  \═CH
        5            1
```

Seine Beziehungen zum Chinolin und Pyridin ergeben sich aus der Oxydation zu Chinolindicarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure (S. 542, 529).

Acridin findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers,

verschiedene seiner Abkömmlinge sind als Farbstoffe technisch wichtig. Synthetisch entstehen Acridine:

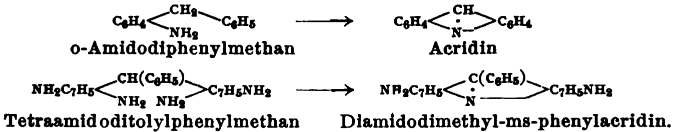
1) Aus Diphenylamin mit Carbonsäuren oder Acidyldiphenylaminen beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (Bernthsen, A. **224**, 1):

$$C_6H_5 \underset{N}{\overset{CHO}{|}} C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4 \underset{N}{\overset{CH}{|}} C_6H_4$$

Formyldiphenylamin Acridin.

Diese Reaktion ist ein unzweideutiger Beweis für die Parabindung im Acridin. Mit den homologen Fettsäuren, aromatischen Säuren, auch Dicarbonsäuren und Diphenylamin entstehen Meso-(*ms*-)Derivate des Acridins (B. **18**, 690; **25**, R. 940), wie ms-Methyl-, Phenylacridin, ms-Acridylbenzoësäure u. a. Wie Diphenylamin reagiren auch substituirte Diphenylamine (B. **24**, 2039), Ditolylamin, Phenylnaphtylamin u. ä. K.

2) Verschiedene Acridinderivate sind aus o-Amidoderivaten des Di- und Triphenylmethans erhalten worden (B. **26**, 3085).



3) Acridone (S. 553) entstehen, ähnlich wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (S. 417), aus Alphylanthranilsäuren (B. **26**, R. 712; **27**, R. 642):

$$C_6H_5 \overset{HOCO}{\underset{NH}{\diagdown}} C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4 < \overset{CO}{\underset{NH}{}} > C_6H_4$$

Phenylanthranilsäure Acridon

oder aber durch Einwirkung von Phenolen (Naphtolen u. s. w) auf Acetanthranilsäure (B. **25**, 1983, 2740).

Die Acridine sind sehr beständige Körper, sie sind schwächere Basen als Pyridine und Chinoline. Mit Jodalkyl addiren sie sich zu Alkylacridiniumjodiden, welche ähnlich wie die Pyridinium- und Chinoliniumjodide (S. 537, 523) durch alkalisches Ferridcyankalium in n-Alkylacridone umgewandelt werden. Durch Reduction bilden die Acridine: Dihydroacridine, die sehr leicht wieder in die Acridine zurückgehen.

Acridin $C_{13}H_9N$, Schmp. 110°, sublimirt schon bei 100°, seine Lösungen fluoresciren blau; es ist isomer mit Phenanthridin und den Naphtochinolinen. Ausser nach den allgemeinen Reactionen entsteht es auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und $ZnCl_2$ auf 200° (B. **19**, 2452), aus Acridon durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 714) u. a. Durch Oxydation mit MnO_4K wird es in *Acridinsäure* oder Chinolin-α,β-dicarbonsäure übergeführt, woraus für Chinolin und Pyridin die Diagonalformel (S. 518, 534) gefolgert wurde (Riedel, B. **16**, 1612).

Durch Oxydation der Acridiniumverbindungen (s. o.) wird der heterocyclische Kern gespalten unter Bildung von Phenylamidobenzoësäure $C_6H_5.NH.C_6H_4.COOH$.

ms-Methylacridin $C_{13}H_8(CH_3)N$, Schmp. 114°, aus Acetyldiphenylamin bildet ähnlich dem Chinaldin (S. 538) und Picolin (S. 523) mit Chloral eine Verbindung: $C_{13}H_8NCH_2CH(OH)CCl_3$, welche mit Alkalien ms-Acridylacrylsäure $C_{13}H_8NCH{:}CHCOOH$ liefert; letztere wird durch MnO_4K zu Acridylaldehyd $C_{13}H_8NCHO$ und dieser weiter zu ms-Acridylcarbonsäure $C_{13}H_8NCOOH$ oxydirt (B. **20**, 1541).

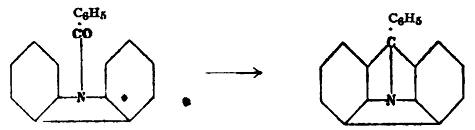
ms-Phenylacridin $C_{13}H_8(C_6H_5)N$, Schmp. 181°, aus Diphenylamin und Benzoësäure krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol.

Chrysanilin, ms-p-**Amidophenyl-2-amidoacridin** $NH_2C_6H_3<{C(C_6H_4NH_2) \atop N}>C_6H_4$ Schmp. 268°, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs **Phosphin**, der bei der Rosanilinfabrikation (S. 352) als Nebenprodukt auftritt. Die Salze sind roth, fluoresciren in Lösung gelbgrün und färben Seide und Wolle schön gelb. Die Bildung des Chrysanilins aus Pararosanilin verläuft offenbar nach dem Schema der allgemeinen Bildungsweise 2) (S. 552).

Dihydroacridin $C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>C_6H_4$, Schmp. 168°, entsteht aus Acridin mit Zinkstaub und Salzsäure, es ist *nicht* mehr basisch, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Rückbildung von Acridin.

Acridon, *Ketodihydroacridin* $C_6H_4<{CO \atop NH}>C_6H_4$, Schmp. 354°, destillirbar, entsteht aus Phenylanthranilsäure mit SO_4H_2 bei 100°; mit PCl_5 liefert es Chloracridin $C_6H_4<{CCl \atop N}>C_6H_4$, Schmp. 119°, mit Jodmethyl und Kali **n-Methylacridon** $C_6H_4<{CO \atop N(CH_3)}>C_6H_4$, Schmp. 203°, das sich auch aus Methylacridiniumjodid mit Ferridcyankalium und KOH bildet. Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Acridin, mit Na und Alkohol: Dihydroacridin. Aehnlich wie Acridon entstehen **4-Methylacridon** $CH_3C_6H_3<{CO \atop NH}>C_6H_4$, Schmp. 346°; **2,4-Dimethylacridon**, Schmp. 297° (B. **27**, R. 642); **Phenonaphtacridon** $C_6H_4<{CO \atop NH}>C_{10}H_6$, **Dinaphtacridon** $C_{10}H_6<{CO \atop NH}>C_{10}H_6$ (B. **25**, 2744).

Eigentümliche Acridinderivate wurden durch Condensation von Acidylcarbazolen gewonnen (B. **24**, R. 829; **25**, R. 114):



Benzoylcarbazol ms-Phenylcarbazacridin, Schmp. 186°.

VIII. Anthrapyridine.

Mit Acridin isomer sind auch α- und β-Anthrapyridin:



α-Anthrapyridin $C_{13}H_9N$, Schmp. 275°, entsteht durch Reduktion von **α-Anthrapyridinchinon** $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_5H_3N$, Schmp. 280°, welches aus β-Benzoyl-

picolinsäure durch Condensation mit Schwefelsäure gewonnen wird. Ebenso entsteht β-**Anthrapyridin**, Schmp. 166°, aus β-**Anthrapyridinchinon**, dem Condensationsprodukt von γ-Benzoylnicotinsäure (B. 28, 1658).

Pflanzenalkaloïde [1].

Als Alkaloïde bezeichnete man früher alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Körper von basischem, alkaliähnlichem Charakter, oder Verbindungen derselben, aus welchen Basen abgeschieden werden können. Viele derselben: wie *Betaïn* (I, 351), *Asparagin* (I, 477), *Theïn* (I, 496) u. a. sind ihrer Constitution entsprechend bei den verschiedenen Amidderivaten abgehandelt worden. Die meisten anderen näher erforschten Alkaloïde sind als Derivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins, oder diesen Basen entsprechender Hydroderivate erkannt worden und man beschränkt auf diese die Bezeichnung der Pflanzenalkaloïde. Nur wenige Pflanzenalkaloïde, wie das *Coniin*, *Piperin* und *Trigonellin* hat man künstlich synthetisch darstellen können, bei anderen ist der Synthese durch die analytische Arbeit der Weg gebahnt, oder dieselbe, wie bei dem *Hydrastinin*, für das basische Spaltungsproduct des Alkaloïdes erreicht.

Als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen zeigen sie in ihrem Gesammtverhalten, gleich den Benzolderivaten, manches Uebereinstimmende und bilden meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendroguen. Ihrer mannigfaltigen, oft ungemein merkwürdigen physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften halber bilden sie eine der interessantesten Körperklassen unter den Kohlenstoffverbindungen.

Vorkommen. Die Pflanzenalkaloïde finden sich fast nur in *Dicotyledonen*, ein Alkoloïd, das wenig untersuchte *Colchicin* kommt in einer *Monocotyledone* vor, während die grossen Familien der *Compositen* und *Labiaten* keine Alkaloïde zu liefern vermögen. Sie sind in den Pflanzen meist mit weit verbreiteten Pflanzensäuren wie *Aepfelsäure* (I, 473), *Citronensäure* (I, 509) und *Gerbsäure* (S. 224) verbunden. Manche werden von Säuren begleitet, die gewöhnlich in Gemeinschaft mit bestimmten Alkaloïden auftreten, z. B. sind die Opiumalkaloïde an *Meconsäure* (S. 515) die Chinaalkaloïde an *Chinasäure* (S. 295) gebunden.

Die ihrer pharmakologischen Eigenschaften wegen geschätzten Pflanzenalkaloïde sind Gegenstand technischer Gewinnung, ihnen stellen sich künstlich bereitete Kohlenstoffverbindungen von ähnlicher physiologischer Wirkung zur Seite, so dem Chinin; das Antypyrin (S. 485) dem Atropin einige Tropeïne (S. 560).

[1] Vgl. La Constitution chimique des Alcaloïdes végétaux par Amé Pictet. Paris, G. Masson 1888.

Einige Alkaloïde sind sauerstofffrei und dann meist flüssig und flüchtig: wie Piperidin, Coniin, Nicotin und Sparteïn; die meisten jedoch enthalten Sauerstoff, sind feste Körper und nicht flüchtig. Viele sind tertiäre Amine, einige dagegen, gleich den hydrirten Pyridinbasen (s. u.), sind secundäre Amine. Manche sind Ammoniumbasen, wie das Pilocarpin. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze, wie $HgJ_2.KJ$, gefällt. Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Die Alkaloïde besitzen einen mehr oder weniger bitteren Geschmack. Die meisten Alkaloïde sind optisch activ und zwar linksdrehend (I, 59); rechtsdrehend sind Coniin, Narcotin und Pilocarpin, inactiv ist das Piperin. Mit Chlorwasser, Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure geben manche Alkaloïde charakteristische Färbungen.

I. Pyridingruppe der Pflanzenalkaloïde.

Piperin $C_{17}H_{19}NO_2 = CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!N.CO.CH:CH.CH:CH[1]C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix}[3]O\\[4]O\end{smallmatrix}\right.\!>\!CH_2$, Schmp. 128°, findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, den Früchten von *Piper nigrum* und *Piper longum*. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin (S. 531) und Piperinsäure (S. 281); es löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure.

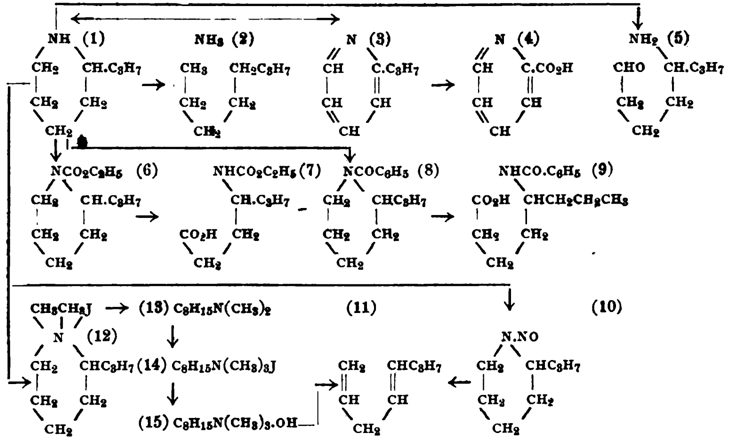
Die beiden Spaltungsprodukte des Piperins hat man aus den Elementen aufbauen und durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin die Synthese des Piperins selbst bewirken können (B. 27, 2958). Die Synthese des Coniins hat die Synthese des Piperidins zur Voraussetzung, die letztere findet sich schematisch bei dem Coniin dargestellt. Aus synthetisch bereiteten α-Alkyl- und α-Phenylpiperinsäuren wurden mit Hülfe der Chloride künstliche Piperine gewonnen (B. 28, 1195).

α-**Coniin**, d,α,n-*Propylpiperidin* $C_8H_{17}N = CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!NH^{CH_2CH_2CH_3}$ Sdep. 167°, spec. Gew. 0,886 (0°), $[\alpha]_D = +18{,}3$ (B. 27, 3062), findet sich neben n-Methylconiin und γ-Coniceïn $CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH=C(C_3H_7)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!NH$ (B. 28, 302), Conhydrin, Pseudoconhydrin (S. 557), im Fleckschierling, *Conium maculatum*, besonders in den Samen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch und ist ein sehr heftiges Gift.

Geschichte: Das Coniin wurde 1827 von Giesecke entdeckt, 1881 stellte A. W. Hoffmann die Molekulargrösse des Coniins fest und zeigte 1884, dass es durch Destillation über Zinkstaub in Conyrin oder α-Propylpyridin übergeht, von dem er durch Oxydation zu Picolinsäure die α-Stellung der Propylgruppe bewies. Die Synthese des optisch inaktiven Coniin, seine Spaltung in d- und l-Coniin und damit die erste, vollständige Synthese eines optisch aktiven Pflanzenalkaloïds gelang 1886 Ladenburg (B. 22, 1403).

Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen den Abbau des Coniins, der dem des Piperidins (S. 532) entspricht und den Aufbau, der den Aufbau des Piperidins und Pyridins zur Voraussetzung hat.

Abbau des Coniins: Die Reduktion des natürlichen d-Coniins (1) mit Jodwasserstoffsäure spaltet es in n-Octan (2) und Ammoniak (B. **18**, 13). Die Destillation über Zinkstaub führt zu Conyrin (3) oder α,n-Propylpyridin, welches durch Reduktion mit Jodwasserstoff in das inaktive [d + l]-Coniin, durch Oxydation in Picolinsäure (4) oder Pyridin-α-carbonsäure übergeht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt das Coniin zu δ-Amido-n-octylaldehyd oder α-Propylamidovaleraldehyd (5) (B. **28**, 1460). Das Conylurethan (6) giebt durch Oxydation mit Salpetersäure: Carbaethoxylconiinsäure oder γ-Carboxaethylamido-n-heptansäure (7) (B. **15**, 1947), die mit Salzsäure erhitzt Coniinsäure bildet; das Benzoylconiin liefert durch Oxydation mit MnO_4K: Benzoylhomoconiinsäure oder δ-Benzoylamido-n-octansäure (8) und Benzoyl-α-amidovaleriansäure (9) (B. **19**, 502). Salpetrige Säure wandelt das Coniin in Nitrosoconiin (10) um, das mit Phosphorpentoxyd erhitzt in Wasser, Stickstoff und Conylen (11) zerfällt. Mit Jodmethyl vereinigt sich Coniin zu Dimethylconiiniumjodid (12), das durch Natronlauge in sog. Dimethylconiin $C_8H_{15}N(CH_3)_2$ (13) übergeht (B. **14**, 708), von nicht sicher festgestellter Constitution (A. **279**, 341). Das sog. Dimethylconiin verbindet sich mit Jodmethyl und das Jodid (14) giebt mit Silberoxyd das sog. Trimethylconyliumoxydhydrat $C_8H_{15}N(CH_3)_3.OH$ (15), das sich bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und Conylen (10) spaltet (I, 93):



Aufbau des Coniins (B. **22**, 1404). Man geht aus von der Synthese der Trichloressigsäure (I, 270), aus welcher durch Reduction synthetische Essigsäure (I, 239) entsteht. Von dieser gelangt man zum Glycerin (I, 460), das sich in Allylbromid umwandeln lässt. Bromwasserstoff und Allylbromid vereinigen sich zu Trimethylenbromid, letzteres giebt durch Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin, aus dem durch Abspaltung von Ammoniak Piperidin entsteht (I, 307). Piperidin lässt sich zu Pyridin oxydiren, dessen Jodmethyladditionsproduct, das Pyridiniumjodid sich bei 300⁰ in α-Picolinjodhydrat umwandelt. Picolin giebt mit Paraldehyd auf hohe Temperatur erhitzt α-Allylpyridin und dieses durch Reduction in actives Coniin.

Aus der Lösung des rechts weinsauren inactiven Coniins scheidet sich zuerst das **d-weinsaure d-Coniin** aus, das mit Alkalilauge zerlegt ein mit dem **natürlichen Coniin** identisches Coniin giebt. Da auch die Rechtsweinsäure aus synthetisch dargestellter Traubensäure (I, 504) gewonnen werden kann, so ist die Synthese des Coniins eine vollständige.

$$CS_2 \rightarrow CCl_4 \rightarrow \begin{matrix}CCl_2\\ \Vert\\ CCl_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CO_2H\\ |\\ CCl_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CO_2H\\ |\\ CH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

$$\leftarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH\\ \Vert\\ CH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH\\ \Vert\\ CH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2CN\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2CN\end{matrix}$$

$$\leftarrow \begin{matrix}CH_2CH_2NH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2CH_2NH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & NH & \\ / & & \backslash\\ CH_2 & & CH_2\\ | & & |\\ CH_2 & & CH_2\\ \backslash & & /\\ & CH_2 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & N & \\ // & & \backslash\\ CH & & CH\\ | & & \Vert\\ CH & & CH\\ \backslash\backslash & & /\\ & CH & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 & & J\\ \backslash & & /\\ & N & \\ // & & \backslash\\ CH & & CH\\ | & & \Vert\\ CH & & CH\\ \backslash\backslash & & /\\ & CH & \end{matrix}$$

$$\leftarrow \begin{matrix} & N & \\ // & & \backslash\\ CH & & C{-}CH_3\\ | & & \Vert\\ CH & & CH\\ \backslash\backslash & & /\\ & CH & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & N & \\ // & & \backslash\\ CH & & C{-}CH{=}CH.CH_3\\ | & & \Vert\\ CH & & CH\\ \backslash\backslash & & /\\ & CH & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & NH & \\ / & & \backslash\\ CH_2 & & CH.CH_2CH_2CH_3\\ | & & |\\ CH_2 & & CH_2\\ \backslash & & /\\ & CH_2 & \end{matrix} = [d+l]\text{-Coniin}$$

d-Coniinchlorhydrat, Schmp. 218⁰. **Nitroso-d-coniin**, hellgelbes Oel. **d-Conylenurethan**, Sdep. 245⁰. **Benzoyl-d-coniin**, dickes Oel.

Das inactive r- (racemische) oder [d+l]-Coniin und das l-Coniin verhalten sich chemisch und physiologisch wie das d-Coniin. Das [d+l]-Coniin ist auch durch Reduction von α-Aethylpyridylketon mit Natrium in Alkohol erhalten worden, zunächst entsteht **α-Aethylpyridinalkin**, *α-Aethylpyridylcarbinol*, Sdep. 213—218⁰ (S. 528), dann **α-Aethyl-piperylalkin** $C_5H_9NHCH(OH).CH_2CH_3$, Schmp. 100⁰, identisch mit Pseudoconhydrin, welches ebenfalls in *Conium maculatum* aufgefunden wurde.

Isoconiin oder **Isoconicin** s. B. 27, R. 203.

Trigonellin, *Nicotinsäurebetaïn* $CH{<}\begin{matrix}C\text{—}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}{>}N{-}CH_3$ (mit Brücke CO——O), Schmp. 218⁰, findet sich im Bockshornsamen von *Trigonella faenum graecum* und in sehr geringer Menge neben Cholin im Samen der Erbse, *Pisum sativum*, sowie des Hanfes, *Cannabis sativa*. Wie Jahns bewies, ist das Trigonellin mit dem von Hantzsch synthetisch 1886 dargestellten Nicotinsäurebetaïn identisch (B. 27, 769).

Pilocarpin $CH{<}\begin{matrix}C\text{—}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}{>}N \quad C{<}\begin{matrix}CH_3\\ N(CH_3)_3\end{matrix}$ (mit Brücke C—CO—O), $[\alpha]_D = +101{,}6^0$, und **Pilocarpidin** $CH{<}\begin{matrix}C\text{—}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}{>}N \quad C{<}\begin{matrix}CH_3\\ N(CH_3)_2\end{matrix}$ (C—CO_2H) finden sich in den *Jaborandi*blättern von

Pilocarpus pennatifolius. Das Pilocarpin ist ein dem Nicotin ähnlich wirkendes Gift (A. **238**, 230). Bei Milchkühen erzeugt Pilocarpininjection beträchtliche Vermehrung des Zuckers in der Milch (B. **26**, R. 247). Behandelt man Pilocarpin mit Salzsäure oder kocht man es mit Wasser, so geht es theils in Pilocarpidin, theils in β-Pyridin-α-milchsäure (S. 531) und Trimethylamin über, durch Oxydation mit MnO_4K giebt Pilocarpinnitrat β-Pyridintartronsäure, die weiter zu Nicotinsäure oxydirt wird. Die β-Pyridin-α-milchsäure giebt mit PBr_3: β-Pyridin-α-brompropionsäure, die mit Trimethylamin bei 150⁰ in Pilocarpidin übergeht. Durch Behandlung des Pilocarpidins mit Jodmethyl und Kali und Oxydation des an den Pyridinstickstoff getretenen Methyls durch MnO_4Ag entsteht Pilocarpin (Hardy und Calmels, B. **19**, R. 703; **20**, R. 575; vgl. B. **28**, 1762).

Cytisin, *Ulexin, Sophorin* $C_{11}H_{14}N_2O$, Schmp. 152⁰, findet sich in den Samen von *Cytisus Laburnum*, sowie anderer Cytisus-Arten, von *Ulex europaeus* und von *Sophora tomentosa* (B. **23**, 3201; **24**, 634; **27**, R. 509, 884; **28**, R. 237).

Nicotin, *α,β-Pyridyltetrahydro-n-methylpyrrol* (?) $C_{10}H_{14}N_2$ =

N; H, H, H, H (Pyridinring); —CH⟨NCH₃, CH₂; CH₂—CH₂

Sdep. 247⁰, spec. Gew. 1,011 (15⁰), linksdrehend (B. **26**, R. 193), findet sich in den Blättern der Tabakspflanze, *Nicotiana tabacum*, je nach der Art in einer Menge von 0,6 bis 8 pct. Im Allgemeinen ist der Nicotingehalt der besseren Tabake geringer als der in den schlechteren Sorten.

Das Nicotin ist leicht löslich in Wasser, es riecht unangenehm, schmeckt brennend und ist ein heftiges Gift.

Das Nicotin wird durch Ferricyankalium, oder besser durch Silberoxyd zu Nicotyrin (2) oder α,β-Pyridyl-n-methylpyrrol (?) oxydirt (B. **27**, 2535). Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydiren das Nicotin zu Nicotinsäure (3) oder β-Pyridincarbonsäure (A. **196**, 130), H_2O_2 zu Oxynicotin $C_{10}H_{14}N_2O$ (B. **28**, 456). Durch Reduction mit Natrium in Alkohol wird es in Hexahydronicotin (4) verwandelt (B. **26**, 765). Mit Brom und Wasser giebt das Nicotin: Dibromticonin (5) ($C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, welches durch Barytwasser in Methylamin, Malonsäure (6) und Nicotinsäure gespalten wird (B. **26**, 292). Nicotin addirt Benzoylchlorid wahrscheinlich unter Aufspaltung des Pyrrolringes. Aus dem Additionsproduct entsteht mit Salzsäure: Nicotin zurück, während sich mit Natriumalkoholat eine secundäre mit dem Nicotin isomere Base des Metanicotin, Sdep. 275 bis 278⁰ bildet.

Geschichte: Das Nicotin wurde 1828 von Posselt und Reiman entdeckt. Seine Umwandlungsreactionen wurden seit 1891 von Blau und besonders von Pinner untersucht. Die von dem letzteren aufgestellte Constitutionsformel steht mit dem Verhalten des Nicotins in Einklang und hat 1895 durch Versuche von Amé Pictet und Crépieux, die wahrscheinlich zu einer Synthese des Nicotins führen werden, eine neue Stütze empfangen.

Pictet und Crépieux stellten aus Nicotinsäureamid (7) mit Kaliumhypobromit: β-Amidopyridin (8) dar, das mit Schleimsäure (S. 455)

destillirt N,β-Pyridylpyrrol (10) liefert. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet lagert sich N,β-Pyridylpyrrol in α,β-Pyridylpyrrol um, aus dem mit Jodmethyl wahrscheinlich Nicotyrinjodmethylat (11) entsteht (B. **28**, 1909).

Das folgende Schema giebt eine Uebersicht der Umwandlungsreactionen des Nicotins und der Bildung des Nicotyrinjodmethylates aus Nicotinsäure.

```
    N   (5)                    N                             N   (3)
  //  \                      //  \                         //  \
 CH    CH       NCH3        (CH    CH      NCH3 \   2H2O   CH    CH            H2NCH3
 |     ||      /   \    →   (|     ||     /   \  )  ───→   ||    ||
 CH    C────CBr    CO        CH    C────C(OH)  CO/         CH    C.CO2H      (6)     CO2H
  \\  /      |     |          \\  /      |     |            \\  /                      |
    CH       CO────CHBr         CH       CO────CH(OH)         CH                CO2H──CH2
 ↑                                                          ↑ ↓
 |──────────────────────────────────────────────────────────|
    N   (1)                    N   (2)                       N   (7)
  //  \                      //  \                         //  \
 CH    CH       NCH3         CH    CH      NCH3            CH    CH
 |     ||      /   \    →    |     ||     /   \            |     ||
 CH    C────CH     CH2       CH    C────C      CH          CH    C.CONH2
  \\  /      |     |          \\  /      ||    ||           \\  /
    CH       CH2───CH2          CH       CH────CH             CH
    |                              ↓                          |
    ↓                          CH3 J                          ↓
                                  \/
    NH  (4)                       N   (11)                   N   (8)
  /   \                        //  \                       //  \
 CH2   CH2      NCH3          CH    CH      NCH3           CH    CH
 |     |       /   \          |     ||     /   \           |     ||
 CH2   CH────CH     CH2       CH    C────C      CH         CH    C──NH2
  \   /      |      |          \\  /      ||    ||          \\  /
   CH2       CH2───CH2           CH       CH────CH            CH
                                 ↑                            ↓
                                 N   (10)                     N   (9)
                               //  \                        //  \
                              CH    CH       NH             CH    CH
                              |     ||      /  \     ←      |     |   /CH══CH
                              CH    C────C      CH          CH    C──N      |
                               \\  /      ||    ||           \\  /        \CH══CH
                                 CH       CH────CH             CH
```

Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$, Sdep. 311° bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, das im Besenginster *Spartium scoparium* vorkommt. Es ist eine zweisäurige stark narkotisch wirkende Base. Durch Reduction mit Sn und Salzsäure geht es in **Dihydrospartein** $C_{15}H_{28}N_2$, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Mono-, Di- und Trioxyspartein über. Jodwasserstoff spaltet aus Sparteïn eine Methylgruppe ab (B. **21**, 826). Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Diaethylmethylamin, Pyridin und α-Picolin erhalten (B. **26**, 3035).

II. Tropingruppe.

Solanumbasen. In manchen Solanumarten finden sich einige einander sehr ähnliche Alkaloïde, von denen die beiden Isomeren: das optisch inactive Atropin, 1833 von Mein, sowie von Geiger und Hesse entdeckt, und das linksdrehende Hyoscyamin die bekanntesten sind. In kleinen Mengen ins Auge gebracht, bewirken sie Pupillenerweiterung und finden daher in der Augenheilkunde als *Mydriatica* Verwendung: Beide Basen finden sich im Bilsenkraut *Hyoscyamus niger* und *albus*, im Stechapfel *Datura strammonium* und der Tollkirsche *Atropa belladonna* und in *Duboïsia myo-*

poroïdes, neben weniger genau untersuchten Basen: Belladonin (B. **17**, 152, 383), Hyoscin, Scopolamin (B. **25**, 260), Apoatropin (s. u.) (B. **25**, R. 573; **26**, R. 285).

Atropin $CH \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH \\ CH_2-N(CH_3) \end{matrix} CH.O-CO.CH(C_6H_5).CH_2OH$ Schmp. 114°, entsteht aus dem isomeren Hyoscyamin, welches beim Erhitzen auf den Schmp. 108,6° und beim Behandeln mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge theilweise in Atropin übergeht (B. **21**, 1717, 2777, 3069). Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser wird das Atropin in Tropin (s. u.) und Tropasäure oder α-Phenylhydracrylsäure $CH_2OH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (S. 247) gespalten. Umgekehrt entsteht Atropin beim Eindampfen von Tropasäure und Tropin mit verdünnter Salzsäure (Ladenburg). Sowohl das basische als des saure Spaltungsproduct des Atropins enthalten asymmetrischen Kohlenstoff. In der That ist es gelungen, die Tropasäure in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 247) und aus Tropin mit Rechts- und Linkstropasäure: Rechtsatropin, Schmp. 110—120°, und Linksatropin herzustellen (B. **22**, 2590), letzteres ist zwar dem linksdrehenden Hyoscyamin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch.

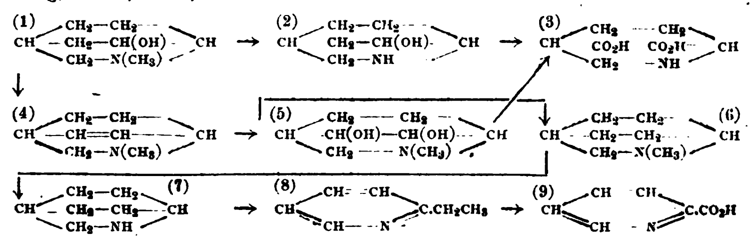
Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$, Schmp. 60—62°, entsteht auch aus dem Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure, synthetisch entsteht es beim Eindampfen von atropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure. Mit Barytwasser spaltet sich das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (S. 274) es ist das *Tropeïn* der Atropasäure.

Tropeïne. In gleicher Weise wie das Tropin mit Tropasäure Atropin bildet, vermag es auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen zu geben, welche Tropeïne genannt werden (Ladenburg, Ann. **217**, 82, A. **27**, R. 202). Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyl-tropeïn $C_8H_{14}N(O.CO.C_7H_7O)$, **Homatropin**, Schmp. 95,5—98,5° genannt, bemerkenswerth, da es wegen seiner weniger lang andauernden mydriatischen Wirkung an Stelle des Atropins in der Form seines Bromhydrates Anwendung findet. Nur diejenigen Tropeïne besitzen eine mydriatische Wirkung, deren Säureradical ein alkoholisches Hydroxyl enthält.* Lactyltropeïn, Schmp. 74° (B. **28**, R. 492). Benzilotropeïn (B. **27**, R. 202).

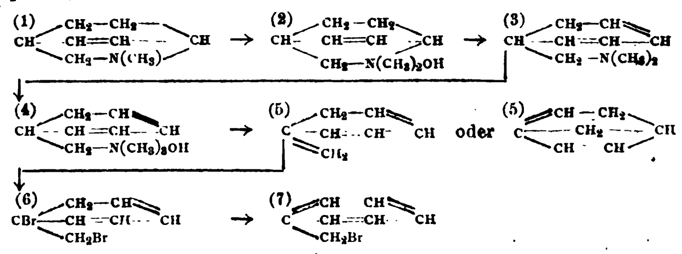
Tropin $CH \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH(OH) \\ CH_2-N(CH_3) \end{matrix} CH$, Schmp. 62°, Sdep. 220°, das basische Spaltungsprodukt des Atropins, ist nach Merling ein n-Methylpiperidin, dessen α- und β_1-Kohlenstoffatom durch die Gruppe $-CH_2-CH(OH)-$ verbunden sind, so dass man das Tropin andrerseits auch als einen Oxyhexahydrobenzolabkömmling ansehen kann. Das basische Spaltungsproduct des Cocaïns: das Ecgonin (S. 563), ist eine Tropincarbonsäure. Durch diese verwandschaftlichen Beziehungen wird die in mancher Hinsicht ähnliche Wirkungsweise von Atropin und Cocaïn verständlich. Da das Ecgonin kein Lacton zu bilden vermag, so nimmt Einhorn an, dass in ihm das alkoholische Hydroxyl am β-Kohlenstoffatom steht, daraus folgt für das Tropin die oben mitgetheilte Formel.

Die Constitution des Tropins ergiebt sich im Uebrigen aus seinen Spaltungsreactionen, deren Kenntniss man vorzugsweise Ladenburg und Merling verdankt:

Abbau des Tropins. a) *Umwandlung von Tropin in Tropinsäure und in Picolinsäure*: Durch Oxydation mit MnO_4K giebt Tropin (1): Tropigenin (2), mit CrO_3: Tropinsäure (3). Eisessig und Salzsäure spalten aus Tropin Wasser ab unter Bildung von Tropidin (4), das mit MnO_4K oxydirt in Dihydroxytropidin (5) übergeht. Letzteres liefert bei weiterer Oxydation (B. 28, 2277) Tropinsäure (3). Reducirt man Tropidin mit Zink und Salzsäure, so geht es in Hydrotropidin (6) über, dessen Chlorhydrat im Salzsäurestrom unter Abspaltung von Chlormethyl: Nordihydrotropidin (7) bildet. Destillirt man Nordihydrotropidin über Zinkstaub, so entsteht α-Aethylpyridin (8), das bei der Oxydation: Picolinsäure (9) liefert (Ladenburg, B. 20, 1647):



b) *Die Umwandlung des Tropidins in Benzylbromid* (Merling B. 24, 3108, 26, 1060). Tropidin (1) addirt Jodmethyl und tauscht mit feuchtem Silberoxyd behandelt J gegen OH aus unter Bildung von Tropidinmethylammoniumoxydhydrat (2), das sich beim Kochen mit Wasser in α-Methyltropidin oder $\Delta 3,5$-Dihydrobenzyldimethylamin (3) umwandelt. α-Methyltropidin addirt CH_3J und tauscht mit feuchtem Silberoxyd behandelt J gegen OH aus: es entsteht α-Methyltropidinmethylammoniumoxydhydrat (4), das durch Kochen mit Wasser Tropiliden (5) giebt. Tropiliden addirt zwei Bromatome, sein Dibromid (6) zerfällt beim Erhitzen auf 100° in HBr und Benzylbromid (7). Einhorn und Willstätter (A. 280, 96) sehen im Tropiliden ein Dihydrobenzol, in dem zwei in p-Stellung stehende Kohlenstoffatome durch die CH_2-Gruppe verknüpft sind ähnlich wie im Campher (S. 324) nach Bredt:



Aufbau des Tropins: α-Methyltropidin oder $\Delta 3,5$-Dihydrobenzyldimethylamin (1) liefert ein Disalzsäureadditionsproduct: das Hydrochlor-α-me-

thyltropidinchlorhydrat (2), welches mit Natronlauge unter Abspaltung von Salzsäure: Tropidinmethylammoniumchlorid (3) giebt. Letzteres geht durch Destillation in Tropidin (4) über, das sich mit Alkalilauge gekocht unter Wasseraufnahme in Tropin (5) verwandelt:

(1) $CH\langle CH_2-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_2 \rangle CH$ → (2) $CH\langle CH_2-CH_2, CH=CH, CH_2-N(CH_3)_2.HCl \rangle CHCl$ → (3) $CH\langle CH_2-CH_2, CH=CH, CH_2-N(CH_3)_2Cl \rangle CH$

(4) $CH\langle CH_2-CH_2, CH=CH, CH_2-N(CH_3) \rangle CH$ → (5) $CH\langle CH_2-CH_2, CH_2-CH(OH), CH_2-N(CH_3) \rangle CH$

l-Cocaïn $CH\langle CH_2-CH_2, CH_2-CH, CH_2-N(CH_3) \rangle C\langle O.CO.C_6H_5, C.CO_2CH_3 \rangle$ Schmp. 98°, linksdrehend, ist in den Blättern von *Erythroxylon coca* enthalten. Es ist ein vorzüglich lokal anästhesirendes Mittel und findet als HCl-Salz Anwendung. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Ecgonin (s. u.), Benzoësäure und Methylalkohol, beim Kochen mit Wasser in Benzoylecgonin und Methylalkohol. Umgekehrt kann das Cocaïn wieder aus Ecgonin, Benzoylecgonin und Ecgoninmethylester aufgebaut werden, indem man Ecgoninmethylester benzoylirt, oder Benzoylecgonin mit Methylalkohol esterificirt. Auf diese Weise lassen sich einige Nebenalkaloïde des Cocaïns: *Cinnamylcocaïn*, *Truxilline* (B. **22**, 783 Anm.) technisch verwerthen, die durch Spaltung Ecgoninmethylester und Ecgonin liefern (B. **27**, 2960, R. 953).

Truxillsäuren $\begin{matrix} C_6H_5.CH-CH.CO_2H \\ C_6H_5.CH-CH.CO_2H \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5.CH-CH.CO_2H \\ CO_2H.CH-CH.C_6H_5 \end{matrix}$ (?) polymere Zimmtsäuren, Dizimmtsäuren wurden von Liebermann ebenso wie die „natürliche Isozimmtsäure" (S. 272) bei der Untersuchung der Nebenalkaloïde des Cocaïns entdeckt. Sie verwandeln sich bei der Destillation in gewöhnliche Zimmtsäure. α-Säure, Schmp. 274°; β-Säure, Schmp. 206°. Behandelt man die α-Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht sie in das bei 191° schmelzende Anhydrid der γ-Truxillsäure, Schmp. 228°, über (B. **22**, 126). Schmilzt man die β-Truxillsäure mit Kali, so geht sie in die bei 174° schmelzende *δ-Truxillsäure* über. Die β-Truxillsäure giebt bei der Oxydation mit MnO_4K: Benzil (B. **22**, 2254), eine Reaction, die im Verein mit der Unfähigkeit Brom zu addiren und der Beständigkeit der β-Truxillsäure gegen MnO_4K in der Kälte für die erste oben gegebene Constitutionsformel spricht (B. **27**, 1410).

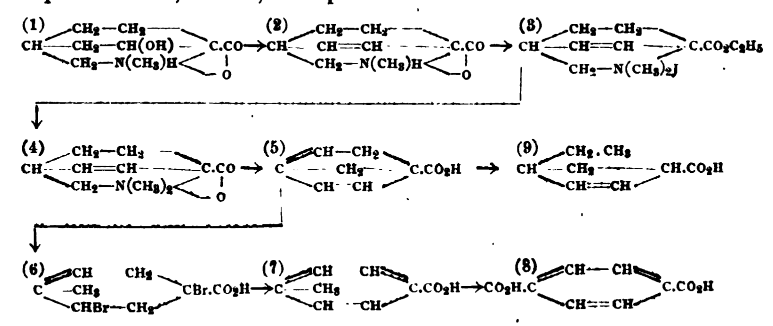
d-Cocaïn, Schmp. 43—45°, findet sich in dem Gemenge der Cocaïnbasen in kleiner Menge (B. **23**, 926), synthetisch wird es aus d-Ecgonin (s. u.) gewonnen (B. **23**, 982). In der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne s. B. **27**, 1874, 1880.

Erwähnt sei noch, dass das im Rohcocaïn in geringer Menge enthaltene **Hygrin** $C_8H_{15}NO$, Sdep. 92—94° (20 mm), ein n-Methylpyrolidinabkömmling ist, vielleicht $\begin{matrix} CH_2CH \\ CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NCH_3$ (mit $COCH_2CH_3$ am CH), da es ein Oxim giebt und durch Oxydation in *Hygrinsäure* oder n-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure übergeht, die leicht CO_2 abspaltet (B. **28**, 578) (S. 459).

l-Ecgonin, *Tropincarbonsäure* $CH\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH(OH)\\CH_2-NH(CH_3)\end{smallmatrix}C.CO + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 205° und bildet wie oben erwähnt das basische Spaltungsproduct des l-Cocaïns. Durch Erwärmen mit Kalilauge geht l-Ecgonin in d-Ecgonin, Schmp. 254°, über. Ester, Amide und Nitrile der Ecgonine s. B. **24**, 7; **26**, 962.

Anhydroecgonin (Constitutionsformel s. d. Schema Formel (2) weiter u.), Schmp. 234°, entsteht durch Kochen von Ecgoninchlorhydrat mit Phosphoroxychlorid (B. **20**, 1221). Der Zusammenhang des Ecgonins mit dem Tropin folgt aus der von Einhorn entdeckten Umwandlung des Anhydroecgonins beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° unter Abspaltung von CO_2 in Tropidin (B. **23**, 1338).

Abbau des Ecgonins: Ueber die Stellung der Carboxylgruppe am Tropidinring des Anhydroecgonins, also auch im Ecgonin selbst giebt die Umwandlung des ersteren in p-Toluylsäure und Terephtalsäure Auskunft (B. **27**, 2439). Behandelt man das aus dem Chlorhydrat des Ecgonins (1) mit $POCl_3$ erhaltene Anhydroecgonin (2) nach Umwandlung in den Aethylester mit Jodmethyl, so entsteht Anhydroecgoninaethylesterjodmethylat (3), das sich mit feuchtem Silberoxyd in Anhydroecgoninmethylbetaïn (4) umwandelt. Durch Kochen mit Alkali entsteht aus letzterem: Dimethylamin und **p-Methylendihydrobenzoësäure** (5), Schmp. 33°, Amid, Schmp. 125°. Durch Addition von 2HBr geht die p-Methylendihydrobenzoësäure in p-Toluylsäuredihydrobromid über (6), das mit Natronlauge gekocht p-Toluylsäure (7) ergiebt, deren Oxydationsproduct Terephtalsäure (8) ist. Durch Reduction entsteht aus p-Methylenbenzoësäure $\Gamma a \Delta_2$-**4-Aethylcyclopentencarbonsäure** (9), Sdep. 250—523°, Amid, Schmp. 158°.



Der p-Methylendihydrobenzoësäure läge demnach eine dem Campher (S. 324) ähnliches Ringsystem zu Grund, wenn die oben gegebene Formel richtig ist (A. **280**, 96; B. **27**, 2439).

III. Chinolingruppe der Pflanzenalkaloïde.

Chinabasen. Von verschiedenen, besonders in Bolivia und Peru vorkommenden Cinchonaarten: *Cinchona Calisaya*, *C. lancifolia*, *C. Pitayensis* u. a. *Rubiaceen*, stammt die sog. Chinarinde (*cortex Chinae*) her, die ausser einem Gerbstoff und der *Chinasäure* (S. 297)

eine Reihe von Basen enthält, von denen folgende die wichtigsten sind:

Chinin . . $C_{20}H_{24}N_2O_2$ Conchinin . $C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$.

Chinin $CH_3O.C_9H_5N.C_9H_{12}(OH).N.CH_3$ (?) + $3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 177° und bildet aus Alkohol und Aether krystallisirt seideglänzende Nadeln. Es findet sich in der sog. Königsrinde, der gelben Calisayarinde bis zu 2 und 3 pct., reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Basen primäre und secundäre Salze. Das Chinin wurde 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt und ist eines unserer werthvollsten Heilmittel, besonders gegen intermittirende Fieber, wie Malaria, Sumpf- und Wechselfieber, ein Antidot gegen manche durch Mikroorganismen veranlasste Infectionen[1]).

Von diesen Salzen finden namentlich das neutrale Sulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2SO_4H_2 + 8H_2O$ und das primäre HCl-Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$ in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet lange glänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlor- oder Bromwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Durch alkoh. Jodlösung wird aus der essigsauren Lösung des Sulfates $4Ch. 3SO_4H_2. 2HJ.J_4 + 6H_2O$ gefällt, Herapathit genannt, der in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisirt und das Licht ähnlich wie Turmalin polarisirt.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin und bildet mit Methyljodid die Jodide $C_{20}H_{24}N_2O_2,CH_3J$ und $C_{20}N_{24}N_2O_2,2CH_3J$, von denen ersteres beim Kochen mit Kalilauge das sog. Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$ giebt. Jodaethylverbindungen s. B. 26, 1968.

Cinchonin $C_9H_6N.C_9H_{12}(OH)N.CH_3$ begleitet das Chinin und findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (*Cinchona Huanaco*) und zwar bis 2,5 pct. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt gegen 250°. Gleich dem Chinin wirkt es fiebervertreibend, aber in geringerem Grade.

Das Cinchonin und das Chinin sind gleichartig gebaut, beide enthalten eine Hydroxylgruppe; das Chinin enthält ausserdem noch eine Methoxylgruppe, es ist Methoxycinchonin:

Cinchonin = $C_{19}H_{21}(OH)N_2$ Chinin = $C_{19}H_{20}(OCH_3)(OH)N_2$.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bilden sie Acetylderivate. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird im Chinin die Methylgruppe unter

[1]) Grundzüge der Arzneimittellehre von C. Binz, 12. Auflage, 1894, S. 207.

Bildung von Apochinin $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$ abgespalten. Die beiden Stickstoffatome der beiden Alkaloïde sind tertiär.

Aufspaltung von Cinchonin und Chinin: Kocht man Cinchonin (1) und Chinin mit Essigsäure, so wird die Bindung des Kohlenstoffatoms, an dem die Hyroxylgruppe steht, mit dem einen Stickstoffatom gelöst, das sich dabei in eine Imidogruppe verwandelt, während die C(OH)-Gruppe in eine Ketogruppe übergeht. Aus dem Cinchonin entsteht das isomere, bei 58—60° schmelzende Cinchotoxin (2), das ebenso wie das entsprechende Chinotoxin sehr giftig ist, aber keine antipyretischen Eigenschaften mehr besitzt. Das Cinchotoxin giebt ein Methylderivat (4), dessen Jodmethyladditionsproduct mit dem Jodmethylat des sog. Methylcinchonins identisch zu sein scheint. Das sog. Methylcinchonin wurde durch Addition von Jodmethyl an Cinchonin (3) und Abspaltung von Jodwasserstoff erhalten (B. **18**, 2292).

Auf Grund dieser Beobachtungen fassen v. Miller und Rhode (B. **28**, 1056) das Cinchonin, das wie weiter unten dargelegt ist, einen Chinolinring enthält, als die durch eine CH_2-Gruppe vermittelte Verbindung von Chinolin mit einem Piperidinring auf. Das N-Atom des Piperidinringes ist durch die Gruppe C(OH), an der die CH_2-Gruppe steht, mit dem γ-Kohlenstoffatome des Piperidinrings verbunden; ein solcher Ring lässt sich mit dem von Bredt im Campher angenommenen Ring vergleichen.

```
                CH3                                        CH3
      (1)     / C \                              (2)     / C \
           CH2  |    CH.CH=CH2                       CH2      CH.CH=CH2
CH2 --------:--- C(OH)|            ------>  CH2 ------:---CO  |
|          CH2  |    CH2    (?)             |        CH2      CH2    (?)
C9H6N         \ N /                         C9H6N       \ NH /

      (3)      CH3                               (4)     CH3
             / C \                                     / C \
↓          CH2       CH.CH=CH2              ↓        CH2      CH.CH=CH2
CH2 --------:--- C(OH)             ------>  CH2 ------:---CO  |
|          CH2       CH2    (?)             |        CH2      CH2    (?)
C9H6N         \ N /                         C9H6N       \ N(CH3)/
               / \
              J   CH3
```

Mit diesen Constitutionsformeln lässt sich die Umwandlung von Cinchonin in Phenylchinolinabkömmlinge nicht ohne Schwierigkeit verstehen.

Von den zahlreichen anderen Abbaureactionen des Cinchonins und des Chinins seien die folgenden hervorgehoben:

Oxydation von Chinchonin und Chinin: Cinchonin giebt mit MnO_4K: Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$, Schmp. 197°, eine Oxycarbonsäure, die sich ebenso zu einem Ketonimid aufspalten lässt, wie das Cinchonin selbst. Bei der Bildung des Cinchotenins unter Auftreten von Ameisensäure geht wahrscheinlich eine Vinylgruppe in Carboxyl über. In Uebereinstimmung damit steht die Addition von 2 Bromatomen an Cinchonin (B. **19**, 2856). Durch stärkere Oxydation mit MnO_4K entstehen aus Cinchonin und Chinin: *α,β,γ-Pyridintricarbonsäure* oder *Carbocinchomeronsäure* (S. 530). Hieraus folgt, dass Cinchonin und Chinin γ-Chinolinderivate sind. Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure, liefern Cinchonin und Cinchotenin: Cincholoiponsäure (5) (λοιπός übrig) $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$, Schmp. 125—127° u. Z., die wahrscheinlich eine methylirte Piperidindicarbonsäure ist (Skraup B. **28**, 12), mit den beiden Carboxylgruppen an benachbarten

C-Atomen. Die Cincholoiponsäure (5) tritt auch bei Anwendung von Chromsäure unter den Oxydationsproducten des Chinins neben **Chininsäure**, einer Methoxy-γ-chinolincarbonsäure, auf. Oxydirt man Cinchonin (1) und Chinin (2) mit Salpetersäure, so liefert ersteres: *γ-Chinolincarbonsäure* (3) letzteres: p-*Methoxy-γ-chinolincarbonsäure* oder *Chininsäure* (4), sowie *Cinchomeronsäure* oder *β,γ-Pyridindicarbonsäure* (S. 529).

(1) $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$	→	(3) $C_9H_6N.CO_2H$ . . .	γ-Chinolincarbonsäure
	⇉	(5) $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ . .	Cincholoiponsäure
(2) $CH_3O.C_9H_5NC_{10}H_{15}(OH)N$	→	(4) $(CH_3O)C_9H_5NCO_2H$	Methoxy-γ-chinolincarbonsäure, Chininsäure.

Abbau von Cinchonin- und Chininchlorid: Behandelt man Cinchonin und Chinin mit PCl_5, so entstehen *Cinchoninchlorid* und *Chininchlorid*, welche mit alkoholischem Kali gekocht *Cinchen* und *Chinen* geben. Letztere Verbindungen bilden beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf 190⁰ durch Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser: *Apocinchen* und *Apochinen*.

$C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$	Cinchonin	$(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{15}(OH)N$	Chinin
↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{15}ClN$	. Cinchoninchlorid	$(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{15}ClN$	Chininchlorid
↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{14}N$.	. Cinchen	$(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{14}N$	. Chinen
↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{13}O$.	. Apocinchen	$(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{13}O$	. Apochinen.

Apochinen geht mit Chlorzinkammoniak auf 250^0 erhitzt in Amidoapocinchen über, aus dem man durch Vermittlung der Diazoverbindung Apocinchen selbst erhält. Da sich auch Cinchonidin in Cinchen, und Conchinin in Chinen umwandeln lassen, so leiten sich die vier Chinaalkaloïde: Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Conchinin vom Cinchen ab (Königs B. **27**, 903). Cinchonidin und Cinchonin, Conchinin und Chinin würden sich demnach nur dadurch voneinander unterscheiden, dass die durch PCl_5 ersetzbare Hydroxylgruppe in Conchinidin und Conchinin an das Kohlenstoffatom getreten ist, das sich mit der C(OH)-Gruppe im Cinchonin und Chinin in Verbindung befindet. Sind die v. Miller-Rhode'schen Formeln begründet, so sollte alsdann eine Aufspaltung von Cinchonidin und Conchinin mit Essigsäure zu einem Keton nicht mehr stattfinden.

Abbau des Apocinchens zu γ,o-Oxyphenylchinolin: Das Apocinchen ist ein Phenol, sein Aethyläther (1) lässt sich schrittweise oxydiren zu *Aethylapocinchensäure* (2), dem Lacton der *Aethylapocinchenoxysäure* (3) und *Chinolinphenetoldicarbonsäure* (4), die sehr leicht ein inneres Anhydrid bildet, also die CO_2H-Gruppen in o-Stellung enthält. Die Aethylapocinchensäure spaltet mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht CO_2 und C_2H_5Br ab, indem sie in *Homoapocinchen* (5) übergeht, das *Aethylhomoapocinchen* (6) wird von MnO_2 und Schwefelsäure zu *Aethylhomoapocinchensäure* (7) oxydirt. Erhitzt man aethylhomoapocinchensaures Silber, so entsteht *γ-Chinolinphenetol* (8), welches mit Bromwasserstoffsäure das *γ-Chinolinphenol* (9) selbst liefert. Das Apocinchen ist daher sehr wahrscheinlich **γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylchinolin** und das Apochinen demgemäss **γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylmethoxychinolin.**

(1) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ ⟶ (2) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$ ⟶ (3) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}COO\\CH.CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$

↓ (4) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\OC_2H_5\end{cases}$ ↓ (5) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_3\\OH\end{cases}$ ⟶ (6) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}CH_2CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$

↓

(7) $C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\OC_2H_5\end{cases}$ ⟶ (8) $C_9H_6N.C_6H_4OC_2H_5$ ⟶ (9) $C_9H_6N.C_6H_4OH$

Aufbau des γ,o-Oxyphenylchinolins identisch mit dem *γ-Chinolinphenol* aus Apocinchen. Diese Synthese setzt die Synthese der Salicylsäure voraus. *Salicylsäurediaethylester* (1), Essigester und Natrium geben o-*Aethoxybenzoylessigester* (2), der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in o-*Aethoxyacetophenon* (3) übergeht. Letzteres wird bei der Behandlung mit Essigester und trockenem Natriumaethylat zu o-*Aethoxybenzoylaceton* (4), aus dem beim Erwärmen mit Essigsäure und Anilin o-*Aethoxybenzoylacetonmonanilid* (5) entsteht. Behandelt man das Anilid mit conc. Schwefelsäure, so condensirt es sich zu γ,o-*Aethoxyphenylsulfosäurechinaldin* (6). Durch Kochen der Sulfosäure mit conc. Bromwasserstoffsäure wird das γ,o-*Oxyphenylchinaldin* (7) erhalten, dessen *Benzylidenverbindung* (8) mit Kaliumpermanganat zu γ,o-*Oxyphenylchinaldinsäure* (9) oxydirt wird. Bei 250° spaltet sich die γ,o-Oxyphenylchinaldinsäure in CO_2 und γ,o-**Oxyphenylchinolin** (10) identisch mit dem γ-Phenolchinolin aus Apocinchen (Besthorn und Jaeglé, B. **27**, 3035).

(1) $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2C_2H_5\\[2]OC_2H_5\end{cases}$ → (2) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO_2C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ → (3) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$ → (4) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO.CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$

↓

(5) [Strukturformel: C_6H_5–N=C(CH_3)–CH_2–CO–$C_6H_4OC_2H_5$] ⟶ (6) [Chinolinring: C–$C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\OC_2H_5\end{cases}$, CH, N=C.$CH_3$] ⟶ (7) [Chinolinring: C–C_6H_4OH, CH, N=C.CH_3]

↓

(8) [Chinolinring: C–C_6H_4OH, CH, N=C.CH:CHC_6H_5] ⟶ (9) [Chinolinring: C–C_6H_4OH, CH, N=C.CO_2H] ⟶ (10) [Chinolinring: C–C_6H_4[2]OH, CH, N=CH]

Spaltung durch Kali. Durch Schmelzen mit Alkalien entsteht aus Cinchonin: Chinolin und **Lepidin** (S. 538), aus Chinin: Methoxychinolin und p-**Methoxylepidin**, Schmp. 216—218° (B. **23**, 2675).

Spaltung durch Phosphorsäure: Erhitzt man Cinchen und Chinen mit Phosphorsäurelösung auf 170—180°, so liefern beide dasselbe Spaltungsproduct: *Merochinen* $C_9H_{11}NO_2$ (μέρος Theil), das bei der Oxydation Cincholoiponsäure (s. d.) giebt (Königs B. **28**, 1986) und wahrscheinlich an Stelle der β-Carboxylgruppe der Cincholoiponsäure eine Vinylgruppe

enthält. Aus Cinchen entsteht ausserdem Lepidin und aus Chinen p-Methoxylepidin (B. 23, 2669).

Strychnosbasen. In den Krähenaugen oder Brechnüssen, den Samen von *Strychnos nux vomica* und den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, finden sich zwei sehr giftige Basen von unbekannter Constitution, das Strychnin und das Brucin (1818 und 1819 von Pelletier und Caventou entdeckt).

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$, Schmp. 284°, Sdep. 270° (5 mm) (B. 19, R. 30), linksdrehend, reagirt alkalisch, schmeckt äusserst bitter und erregt Starrkrampf. Seine nächsten Umwandlungsproducte sprechen dafür, dass das eine Stickstoffatom einem hydrirten Chinolin- oder Indolring angehört und seinen basischen Charakter durch Verbindung mit einer CO-Gruppe eingebüsst hat. Durch schrittweise Oxydation mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure geht das Strychnin neben Pikrinsäure in eine Säure $C_{10}H_5N_6O_8$ über, die beim Erhitzen mit Wasser CO_2 abspaltet und wahrscheinlich ein **Dinitrodioxychinolin** $C_9H_3N(NO_2)_2(OH)_2$ giebt (Tafel B. 26, 333).

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 178°, linksdrehend, wirkt ähnlich aber schwächer als Strychnin. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Brucin neben Lutidinen und Collidinen: Tetrahydrochinolin (B. 18, R. 73; 20, 460, 813) In conc. Salpetersäure löst es sich mit rother Farbe, welche beim Erwärmen in Gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür in Violett übergeht.

Veratrumalkaloïde finden sich neben Veratrumsäure (S. 221) in der weissen Niesswurzel von *Veratrum album* und im Sabadillsamen, *Veratrum sabadilla*. Das **krystallisirte Veratrin** (B. 26, R. 284) oder **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$ schmilzt bei 202°, löst sich in conc. SO_4H_2 mit gelber Farbe, die allmählich blutroth wird. Durch trockne Destillation von Veratrin entsteht β-Picolin (B. 23, 2707).

IV. Isochinolingruppe der Pflanzenalkaloïde.

Opiumbasen. Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns, *Papaver somniferum*, finden sich neben Meconinsäure und Meconin (S. 235) eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codeïn .	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin .	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn :	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Die Constitution von *Papaverin*, *Narcotin* und *Narceïn* ist aufgeklärt. Weniger sicher ist die Natur der Hauptbase des Opiums: des Morphins erkannt, das wie es scheint nicht zu den Isochinolinabkömmlingen gehört, aber im Zusammenhang mit den anderen Opiumbasen abgehandelt wird, deren medicinisch wichtigste es ist.

Morphin $C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlaferregend. Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre ein-

säurige Base dar. Sein officinelles HCl-Salz $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$, *Morphinum hydrochloricum*, bildet seideglänzende feine Nadeln, findet vielfache Anwendung als schmerzstillendes, schlaferregendes Mittel.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutroth gefärbt. Morphin enthält zwei Hydroxyle, verhält sich wie ein zweiwerthiges Phenol, löst sich in Kalilauge und bildet Alkyl- und Säurederivate. Bei einigen Reactionen, die indessen hohe Temperaturen erfordern, liefert das Morphin: Phenanthren und Phenanthrenderivate neben Oxaethylendimethylamin (vgl. I, 303) (A. **210**, 396; B. **15**, 1484, 2179; **22**, 1113; **26**, R. 494).

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$ entsteht unter Abspaltung von H_2O aus Morphin beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 140—150°. Sein Chlorhydrat: *Apomorphinum hydrochloricum* findet als die Schleimabsonderung beförderndes Mittel Verwendung.

Codeïn, *Methylmorphin* $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO$, Schmp. 150°, ist im Opium enthalten und kann aus Morphin durch Erhitzen mit Kalihydrat und Methyljodid erhalten werden (B. **19**, 794). **Apocodeïn**, wie Apomorphin aus Morphin.

Thebaïn $C_{19}H_{23}NO_3 = C_{17}H_{17}(O.CH_3)_2NO$ bildet silberglänzende Tafeln und schmilzt bei 193°. Mit conc. Salzsäure erhitzt zerfällt es in $2CH_3Cl$ und eine mit Morphin isomere Base, **Morphothebaïn**, die bei 180° schmilzt (B. **27**, 2961).

Papaverin (1), *Tetramethoxybenzylisochinolin* $C_{20}H_{21}NO_4$, Schmp. 148°. Seine Constitution folgt aus seinen Spaltungen: HJ-Säure spaltet $4CH_3J$ ab, es entsteht Papaverolin (2). MnO_4K verwandelt das Papaverin in Papaveraldin (3) oder Tetramethoxybenzoylisochinolin. Durch schmelzendes KOH wird Papaverin gespalten in Dimethoxyisochinolin (4) und Veratrumsäure (5) (S. 221). Durch Oxydation von Papaveraldin entstehen Papaverinsäure, α-Dimethoxylbenzoyl-pyridin-β,γ-dicarbonsäure (6), *Dimethoxyisochinolincarbonsäure* (7), *α,β,γ-Pyridintricarbonsäure* (8) und *Metahemipinsäure* (9) (G. Goldschmidt, B. **21**, R. 650), vgl. das folgende Schema, in dessen Formeln die an den Ringen stehenden Wasserstoffatome der besseren Uebersicht halber weggelassen sind:

(1) CH_3O, CH_3O, N, CH_2, OCH_3, OCH_3 → (2) HO, HO, N, CH_2, OH, OH; (4) CH_3O, CH_3O, N

(3) CH_3O, CH_3O, N, CO, OCH_3, OCH_3 → (6) CO_2H, CO_2H, N, CO, OCH_3, OCH_3 → (5) CO_2H, OCH_3, OCH_3

(7) CO_2H, CH_3O, CH_3O, N → (8) CO_2H, CO_2H, CO_2H, N; (9) CH_3O, CH_3O, CO_2H, CO_2H

Narcotin (1), *Mekoninhydrocotarnin* $C_{22}H_{23}NO_7$, Schmp. 176°, wird von Morphin durch Kalilauge, in der es unlöslich ist getrennt (1817 Robiquet), durch kochendes Wasser wird es in Cotarnin (2), Schmp. 100° (1844 Wöhler, A. 50, 1), einen Amidoaldehyd, und Mekonin (S. 229) (3) gespalten, letzteres wird durch Oxydation in Opiansäure (S. 231) und Hemipinsäure (S. 235) verwandelt. Das Cotarnin ist ein Aldehyd, mit Säuren bildet es Salze unter Abspaltung von Wasser und Schluss des Isochinolinringes. Durch Reduction von Cotarnin entsteht Hydrocotarnin (4), durch Oxydation mit MnO_4K: Cotarnsäure (5) eine Methylmethylentrioxybenzoldicarbonsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure Methylmethylengallussäure (6), mit Jodwasserstoff Gallussäure liefert (W. Roser, A. 272, 221) mit Salpetersäure oxydirt geht Cotarnin in Apophyllensäure (7) über:

(1) CH_2-O, O, CH_3O, H, CH, NCH_3, CH_2, CH_2 — CH, OCO, CH_3O, H, H, CH_3O
(2) CH_2-O, O, CH_3O, H, CHO, $NHCH_3$, CH_2, CH_2
(3) O—CH_2, CO, CH_3O, H, H, CH_3O
(4) CH_2-O, O, CH_3O, H, CH_2, NCH_3, CH_2, CH_2
(5) CH_2-O, O, CH_3O, H, CO_2H, CO_2H ⟶ (6) CH_2-O, O, CH_3O, H, CO_2H, H
(7) CO_2H.C, CO C, CH, CH, N, CH_3, O, CH

Narceïn (2) $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, Schmp. 170°, wasserfrei, Schmp., 140—145°, findet sich neben dem Narcotin im Opium und entsteht aus Narcotin durch Behandlung des Jodmethylates (1) mit Kalilauge (A. 286, 248):

(1) CH_2-O, O, CH_3O, H, CH, $N(CH_3)_2J$, CH_2, CH_2 — CH, OCO, CH_3O, H, H, CH_3O ⟶ (2) CH_2-O, O, CH_3O, H, CH_2, $N(CH_3)_2$, CH_2, CH_2 — CO, CO_2H, CH_3O, H, H, CH_3O

Hydrastin (1) $C_{21}H_{21}NO_6$, Schmp. 132°, $[\alpha]_D = -67°$ in Chloroform (1851 Durand) findet sich neben **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 = 5^1/_2H_2O$, Schmp. 120°, in der Wurzel von *Hydrastis canadenis*, einer nordamerikanischen zu den Ranunculaceen gehörigen Pflanze. Das Hydrastin ist ähnlich gebaut wie das Narcotin. Es zerfällt bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Opiansäure (3) (S. 231) und **Hydrastinin** (2), Schmp. 116°, den Träger der Wirkung des zu ähnlichen Zwecken wie das *Mutterkorn* benutzten Hydrastins. Das Hydrastinin ist wie das Cotarnin ein Aldehyd. Durch Reduction geht Hydrastinin in den entsprechenden Alkohol über, der sofort unter Abspaltung von Wasser Hydrohydrastinin (4) Bz2,3-Methylendioxytetrahydroisochinolin giebt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Hydrastinin Hydrastininsäure, die sich mit Salpetersäure in das Methylimid der Hydrastsäure (5) oder Normetahemipinmethylenäthersäure verwandelt. Hydrastinin selbst wird durch Salpetersäure, wie Cotarnin, zu

Apophyllensäure (6) oxydirt. In den Salzen des Cotarnins und Hydrastins ist der Isochinolinring vorhanden, die Salzbildung erfolgt unter Wasserabspaltung (W. Roser, A. **249**, 172; Freund, A. **271**, 311):

Die Synthese gelang auf folgendem Weg: **Piperonalacetalamin** (1) condensirt sich mit conc. Schwefelsäure zu **Bz2,3-Methylendioxyisochinolin**, Schmp. 124°, Sdep. 215° (50 mm), das durch Reduction seines bei 244° schmelzenden Jodmethylates (3) mit Zinn und Salzsäure in **Hydrohydrastinin** (s. o.), Schmp. 60—61°, übergeht. Letzteres wandelt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin um (Fritsch, A. **286**, 18):

Berberin ist noch verwickelter gebaut als das Hydrastin. Aus seinen eingehend untersuchten Spaltungsreactionen ist die nebenstehende Constitutionsformel abgeleitet (Perkin jun., B. **24**, R. 157).

B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

Azine.

Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe, welche Sauerstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten, finden sich in einer Reihe von Substanzen, die im Anschluss an verwandte Körper schon besprochen wurden. Ringe die aus 4 C- u. 2 O-Atomen gebildet werden, liegen in den Dialkylenäthern vor, wie *Diaethylenoxyd* (I, 293), ferner in den Anhydriden von α-Oxysäuren, wie *Glycolid*, *Diglycolsäureanhydrid* (I, 333, 334), 2 S-Atome enthält der sechsgliedrige Ring des *Diäthylendisulfids* (I, 298), 3 O-Atome oder 3 S-Atome: die polymeren Aldehyde und die Thioalde-

hyde, wie *Trioxymethylen*, *Trithiomethylen*, *Paraldehyd*, *Trithioaldehyd* (I, 193, 194, 201) u. a. m. (vgl. S. 438).

Eingehendere Besprechung erfordern, wie bei den fünfgliedrigen, so auch bei den sechsgliedrigen polyheteroatomigen Ringsubstanzen diejenigen, welche N-Atome als Ringglieder enthalten. Man kann sie durch Ersatz von Methingruppen monoheteroatomiger Ringe in ähnlicher Weise abgeleitet denken, wie die Azole (S. 475) vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol, und sie dementsprechend unter dem gemeinsamen Namen Azine zusammenfassen.

Als Oxazine, Oxdiazine (Azoxazine), Dioxdiazine sind dann die Ringe mit den Heteroatomen: N und O, 2N und O, 2N und 2O, als Thiazine, Thiodiazine (Diazthine) Ringe mit den Heteroatomen S und N, S und 2N, als Diazine, Triazine, Tetrazine sechsgliedrige Ringe mit 2, 3 und 4 N-Atomen zu bezeichnen. Stellungsisomere diheteroatomige Azine unterscheidet man je nach der Stellung der Heteroatome zu einander durch die Vorsilben: Ortho-, Meta-, Para-, z. B. die drei möglichen Diazine als Orthodiazin C—C—N : C—C—N, Metadiazin :C—N—C: :C—C—N., Paradiazin :C—N—C: :C—N—C: (B. 22, 2083; A. 249, 1; J. pr. Ch. 38, 185); die Oxazine als Orthoxazin, Metoxazin, Paroxazin, die Thiazine als Orthothiazine, Metathiazine, Parathiazine. Die Dibenzoderivate der Paroxazine, Parathiazine und Paradiazine bilden die Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen, vgl. *Resorufin*, *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Saffranine*.

1. Oxazine.

A. Der Ring des **Orthoxazins** C—C—N : C—C—O ist in den Oximanhydriden der γ-Aldehydo- und γ-Ketonsäuren enthalten, welche sich zu den Oximanhydriden der β-Ketonsäuren, den Isoxazolonen (S. 491) verhalten wie δ-Laktone zu γ-Laktonen (B. 25, 1930). Sehr glatt vollzieht sich die Ringschliessung der Oxime von o-Benzaldehyd- und o-Benzoketoncarbonsäuren: es entstehen Derivate des Benzorthoxazins: **Benzorthoxazinon**, o-*Benzaldoximcarbonsäureanhydrid* $C_6H_4<^{CH=N}_{CO-O}$, aus Phtalaldehydsäure (S. 230), lagert sich leicht in das isomere Phtalimid um (B. 24, 2347) unter Zwischenbildung von o-Cyanbenzoësäure (vgl. Indoxazenen S. 491). **Benzomethylorthoxazinon**, o-*Acetophenonoximcarbonsreanhydrid* $C_6H_4<^{C(CH_3)=N}_{CO-O}$, Schmp. 179°, (B. 16, 1995 und S. 232).

B. Den **Metoxazinring** C—N—C : C—C—O enthalten **I.** die sog. Pentoxazoline, welche aus γ-Bromalkylamiden durch HBr-Abspaltung ähnlich wie die fünfgliedrigen Oxazoline (S. 498) aus den β-Bromalkylamiden entstehen (B. 24, 3213):

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-NH \\ CH_2Br \quad OCC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-N \\ CH_2-O-CC_6H_5 \end{matrix}$$

γ-Bromäthylbenzamid μ-Phenylpentoxazolin.

μ-Amidobrompentoxazolin, *Brompropylen-ψ-harnstoff* $\begin{matrix} BrHC-CH_2-N \\ H_2C-O-C.NH_2 \end{matrix}$ aus β-γ-Dibrompropylharnstoff (B. **24**, 4253).

II. Derivate des Benzometoxazins oder Phenpentoxazolins bilden sich aus o-Amidobenzylhalogeniden (S. 170) mit Säureanhydriden (B. **27**, 3515):

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2Br \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + HOOC.CH_3 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2-O \\ \diagdown N{=\!=}C.CH_3 \end{matrix}$$

o-Amidobenzylbromid μ-Methylphenpentoxazol Sdep. 230° u. Z.

Hierher gehören auch die sog. Cumazonsäuren (S. 229 u. B. **16**, 2585) wie **μ-Methylcumazonsäure**, *Benzotrimethylmetoxazin* $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2-O \\ \diagdown N{=\!=}C.CH_3 \end{matrix}$, Schmp. 218°, **μ-Phenylcumazonsäure**, *Benzodimethyl-μ-phenylmetoxazin* $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2-O \\ \diagdown N{=\!=}C.C_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 220°, welche aus 3-Amido-4-oxypropylbenzoësäure mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter CO_2-Abspaltung gewonnen werden.

Abkömmlinge des Dihydrobenzometoxazins sind die Imido- und Thiocumazone; die ersteren werden aus den Harnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols (S. 170) durch H_2O-Abspaltung, die letzteren durch Einwirkung von CS_2 auf die alkoholische Lösung von o-Amidobenzylalkohol und ähnlichen Körpern gewonnen:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2.O \\ \diagdown NH.C{:}NC_6H_5 \end{matrix}, \quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{CS_2} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2.O \\ \diagdown NH.CS \end{matrix}$$

ω-Oxytolylphenylharnstoff — Phenylimidocumazon — o-Amidobenzylalkohol — Thiocumazon

Imidocumazone sind isomer mit den Ketotetrahydrochinazolinen (S. 582) und gehen beim Erwärmen mit aromatischen Amine in Chinazolinderivate (S. 583) über, indem das O-Glied durch NR ersetzt wird; ebenso verhalten sich die Thiocumazone (B. **27**, 2424):

Phenylimidocumazon, *Benzodihydrometoxazinanil* $C_8H_7ON{:}(NC_6H_5)$, Schmp. 146° (B. **22**, 2938), giebt mit Säuren beständige Salze, mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden liefert es Additionsprodukte. **Thiocumazon**, *Benzodihydrothiometoxazin* $C_8H_7ON{:}S$, Schmp. 142°, ist eine Säure und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz (B. **25**, 2979; **27**, 1866).

C. Paroxazine $\begin{matrix} \beta \quad \alpha \\ N-C-C \\ C-C-O \\ \beta \quad \alpha \end{matrix}$: **I.** Von dem einfachen Kern sind nur gesättigte Abkömmlinge bekannt. Tetrahydroparoxazine sind das **Morpholin** $\begin{matrix} NH-CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}$ (I, 304) und dessen Alkylderivate. **n-Benzylmorpholin** $C_4H_8ON(C_7H_7)$ entsteht aus Chloräthylbenzylamin beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. **24**, R. 821). Diketotetrahydroparoxazine sind **Diglycolsäureimid** $O(CH_2.CO)_2NH$ (I, 344) und die Derivate des isomeren **Diglycolamidsäureanhydrids** $O(CO.CH_2)_2NH$ (B. **25**, 2272).

II. Vom Benzoparoxazin leiten sich ab: **β-Phenylbenzoparoxazin** $C_6H_4\begin{matrix} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown N{=}C.C_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 103°, welches durch Reduction von o-Nitrophenol-

phenacyläther $C_6H_4<^{O.CH_2.COC_6H_5}_{NO_2}$ entsteht (B. **23**, 172); **Benzomorpholin** $C_6H_4<^{O\ \ \ \ CH_2}_{NH-CH_2}$, Sdep. 268°, welches aus o-Oxaethylamidophenol (S. 141) gewonnen wird, und **Benzoketomorpholin** $C_6H_4<^{O\ \ \ \ CO}_{NH-CH_2}$, durch Reduction von Glycol-o-nitrophenylläthersäure $C_6H_4(NO_2)OCH_2COOH$ (B. **20**, 1943) dargestellt.

III. Reicher entwickelt ist die Gruppe des Dibenzoparoxazins oder Phenoxazins, Benzonaphto- und Dinaphtoparoxazins, zu welcher eine Reihe wichtiger Farbstoffe gehören:

Phenoxazin $C_6H_4<^{O}_{NH}>C_6H_4$, Schmp. 148°, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin (S. 148).

Die Farbstoffe der Phenoxazinreihe enthalten Chinonbindungen (S. 155). Sie können auch aufgefasst werden als Chinonanile, Indophenole oder Indamine (S. 163), in denen die beiden Kerne noch durch ein O-Atom, in Orthostellung zum tertiären Stickstoff, verbunden sind:

$O{:}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4OH$ Indophenol $O{:}C_6H_3<^{N}_{O}>C_6H_3OH$ Oxyphenoxazon (Resorufin).

Je nachdem Chinonmonimid- oder Chinondiimidderivate vorliegen, unterscheidet man die Grundkörper der Phenoxazinfarbstoffe als Phenoxazone oder Phenoxazime (B. **25**, 2995).

Oxazone und Oxazime entstehen 1) aus o-Oxychinonen und o-Oxychinonimiden durch Condensation mit o-Amidophenolen; es eignen sich hauptsächlich die Oxy-p-chinone der Naphtalinreihe zu diesen Condensationen (B. **26**, 2375; **28**, 353):

$$O{:}C_{10}H_5<^{OH}_{O} + {}^{OH}_{H_2N}>C_6H_4 \longrightarrow O{:}C_{10}H_5<^{O}_{N}>C_6H_4$$

α,o-Oxynaphtochinon o-Amidophenol Naphtophenoxazon.

2) Durch Condensation von Chinondichlorimiden, Nitrosophenolen und Nitrosodimethylanilin mit mehrwerthigen Phenolen und tertiären Amidophenolen entstehen Oxy- und Amidoderivate der Phenoxazone und Phenoxazime, die eigentlichen Farbstoffe:

$$O{:}C_6H_3<^{NOH}_{H} + {}^{H}_{OH}>C_6H_3OH \xrightarrow{O} O{:}C_6H_3<^{N}_{O}>C_6H_3OH$$

Nitrosophenol Resorcin Oxyphenoxazon.

Naphtophenoxazon $O{=}C_{10}H_5(NO)C_6H_4$, Schmp. 192°, **Naphtophenoxazim** $NH{:}C_{10}H_5(NO)C_6H_4$, Schmp. 243°, aus Oxynaphtochinonimid (S. 404) mit o-Amidophenol.

Resorufin, **Oxydiphenoxazon** $O{:}C_6H_3(NO)C_6H_3(OH)$ bildet sich durch Einwirkung N_2O_3 haltiger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcin (S. 148), (Weselsky A. **162**, 273), ferner aus Nitrosoresorcin mit Resorcin (B. **24**, 3366). Als Zwischenproduct tritt das sog. Resazurin $O{:}C_6H_3<^{N}_{(NO)}>C_6H_3(OH)$ auf. Die Lösungen des Resorufins in Alkalien sind rosenroth mit prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz. **Orcirufin** entsteht wie Resorufin aus Orcin (S. 149). **Gallocyanin**, *Dimethylamidooxyphen-*

oxazoncarbonsäure $N(CH_3)_2C_6H_3(NO)C_6H(OH)(COOH):O$ entsteht aus Gallussäure (S. 223) mit Nitrosodimethylanilin und bildet mit Beizen, namentlich Chromoxyd, violette beständige *Lacke* (Kattundruckerei). **Chloroxydiphenoxazon** $C_6H_4(NO)C_6HCl(OH):O$, Schmp. 235° u. Z. aus p-Dioxychlorchinon mit Amidophenol (B. **26**, 2375).

Dimethylnaphtophenoxazimchlorid $C_{10}H_6(NO)C_6H_3:N(CH_3)_2Cl$, aus β-Naphtol mit Nitrosodimethylanilin, ist das sog. Naphtolblau, das mit Tannin gebeizte Baumwolle violettblau färbt (B. **23**, 2247). Ein Amidoderivat des Naphtolblau ist das Nilblau, ein Anilidoderivat: das Cyanamin.

Durch Oxydation von o-Amidophenol entsteht **Oxyphenoxazim** $C_6H_4<^{N}_{O}>C_6H_2<^{OH}_{NH}$, welches sich mit einem weiteren Mol. Amidophenol zu **Triphendioxazin** $C_6H_4<^{N}_{O}>C_6H_2<^{O}_{N}>C_6H_4$ condensirt (S. 141; B. **23**, 182; **27**, 2784).

2. Thiazine.

A, Orthothiazine: $\begin{matrix}C-C-N\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ C-C-S\end{matrix}$ sind bisher nicht bekannt geworden.

B. Vom **Metathiazin** $\begin{matrix}(\alpha)\ C-C-N\ (\mu)\\ \vdots \quad\quad\quad \vdots\\ C-C-S\\ (\beta)\ (\gamma)\end{matrix}$ leiten sich **I.** die den Pentoxazolinen (S. 572) entsprechenden Penthiazoline ab.

μ-**Phenylpenthiazolin** $\begin{matrix}CH_2-CH_2-N\\ \vdots \quad\quad\quad \vdots\\ CH_2-S-CC_6H_5\end{matrix}$, Schmp. 45° entsteht aus Thiobenzamid (S. 195) mit Trimethylenchlorobromid (B. **26**, 1077).

Diketopenthiazolidin, Sinapanpropionsäure $\begin{matrix}CH_2-CO-NH\\ \vdots \quad\quad\quad \vdots\\ CH_2-S-CO\end{matrix}$, Schmp. 159°, wird aus Xanthogenamid mit β-Jodpropionsäure gewonnen (B. **24**, 3848).

II. Derivate des Benzometathiazins oder Phenpenthiazols entstehen aus o-Amidobenzylhalogeniden mit Carbonsäurethiamiden (vgl. S. 171 u. 195) (B. **27**, 3519):

$$C_6H_4<^{CH_2Br}_{NH_2} + NH_2CS.CH_3 \longrightarrow C_6H_4<^{CH_2-S}_{N---C.CH_3}$$

μ-**Methylphenpenthiazol**, Schmp. 46°, entsteht auch aus μ-Methylphenpentoxazol mit P_2S_5 und ebenso aus o-Acetylamidobenzylalkohol, sowie aus o-Acetylamidobenzylsulfid mit PCl_5.

Es gehören ferner hierher die den Imido- und Thiocumazonen (S. 573) entsprechenden Imido- und Thiocumothiazone, welche, jenen ähnlich, aus Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols bez. aus Amidobenzylalkoholen mit CS_2 und alkohol. Kali entstehen (S. 170): **Thiocumothiazon**, *Benzodihydrothiothiazin* $C_6H_4<^{NH-CS}_{CH_2-S}$, Schmp. 166°, ist eine Säure; beim Kochen mit Anilin giebt es n-Phenylthiotetrahydrochinazolin (vgl. S. 573 u. 583). **Phenylimidocumothiazon**, *Benzodihydrothiazinanil* $C_6H_4<^{NH-C:NC_6H_5}_{CH_2-S}$, Schmp. 197°, aus o-Oxytolylphenylthioharnstoff durch Wasserabspaltung (B. **22**, 2933; **27**, 2429).

C. Der Ring des **Parathiazins** $\begin{matrix}C-N-N\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ C-S-C\end{matrix}$ ist enthalten im Dibenzo- und Dinaphtoparathiazin oder Thiodiphenylamin (S. 65) und Thiodinaphtylamin (S. 393). Das Thiodiphenylamin entspricht dem Phenoxazin oder Dibenzoparoxazin (S. 574) und ist

gleich diesem die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger Farbstoffe, zu denen das werthvolle Methylenblau gehört.

Thiodiphenylamin $C_6H_4<{S \atop NH}>C_6H_4$, Schmp. 150°, Sdep. 370°, wird analog dem Phenoxazin aus o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin (S. 148) bei 220° gewonnen; leichter bereitet man es durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250° oder mit S_2Cl_2 (B. **21**, 2063). Es ist ein neutraler Körper, dessen Imidwasserstoff durch Alkyl- und Säureradikale ersetzt werden kann; Harnstoffderivate s. B. **24**, 2910. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert es **Nitrodiphenylaminsulfoxyd** $C_6H_4<{SO \atop NH}>C_6H_3NO_2$, das zu Amidothiodiphenylamin, und Dinitrodiphenylsulfoxyd, das zu **Diamidothiodiphenylamin**, *Leukothionin* $NH_2.C_6H_3<{S \atop NH}>C_6H_3.NH_2$ reducirt werden kann; letzteres entsteht auch durch Erhitzen von p_2-Diamidodiphenylamin $(NH_2C_6H_4)_2NH$ mit Schwefel. Es ist die Leukobase des einfachsten Thioninfarbstoffes, in welchen es durch Oxydation mit $FeCl_3$ übergeführt wird. Das Tetramethylderivat des Leukothionins ist die Leukobase des Methylenblaus (s. u.).

Die Farbstoffe der Thiodiphenylamingruppe enthalten Chinonbindungen. Sie sind ebenso wie die Paroxazinfarbstoffe (S. 574) als Indophenol- und Indaminabkömmlinge zu betrachten, in welchen die beiden Phenylgruppen noch durch Schwefel mit einander verkettet sind:

$$NH_2C_6H_4-N-C_6H_4:NH \xrightarrow{S} NH_2.C_6H_3<{N \atop S}>C_6H_3:NH$$

Phenylenblau (S. 161) Lauth'sches Violett.

Entsprechend den Phenoxazimen und Phenoxazonen unterscheidet man Phenthiazime und Phenthiazone, je nachdem Chinondiimid- oder -monimidabkömmlinge vorliegen.

Zu den Phenthiazimen gehören die sog. Lauth'schen Farbstoffe (Bernthsen, A. **230**, 73; **251**, 1). Sie entstehen durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von H_2S; als Zwischenproducte sind dabei Indamine (S. 161) anzunehmen:

$$2NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[-5H]{+S} NH_2C_6H_3<{N \atop S}>C_6H_3:NH$$

Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe beruht darauf, dass Indamine mit Thioschwefelsäure Thiosulfonsäuren liefern, die beim Kochen mit verdünnten Säuren in die Leukobasen der Thiazimfarbstoffe übergehen; man kann daher die Farbstoffe durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamin mit 1 Mol. Monamin, welche das Indamin bilden, bei Gegenwart von Thiosulfat gewinnen.

Thiazone entstehen durch Oxydation von p-Amidophenolen bei Gegenwart von H_2S.

Amidophenthiazim, **Thionin**, *Lauth'sches Violett* $NH_2.C_6H_3(NS)C_6H_3:NH$ wird aus p-Phenylendiamin (s. o.), ferner aus seiner Leukobase, dem Diamidothiodiphenylamin (s. o.) durch Oxydation gewonnen.

Methylenblau, Tetramethylamidophenthiazimiumchlorid $(CH_3)_2N.C_6H_3(NS)C_6H_3:N(CH_3)_2Cl$ (Caro 1877) wird durch Oxydation von 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in H_2S-haltiger Lö-

sung oder von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und Thiosulfat dargestellt; es färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle schön lichtecht blau.

Phenthiazon $C_6H_4(SN)C_6H_3O$ entsteht aus Oxythiodiphenylamin durch Oxydation; **Oxyphenthiazon, Thionol** $HO.C_6H_3(NS)C_6H_3{:}O$, aus Thionin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien.

3. Diazine.

A. Orthodiazine (4) (3) C—C—N (2), C—C—N (1), (5) (6): **I. Orthodiazin** oder **Pyridazin** $C_4H_4N_2$, Schmp. 8⁰, Sdep. 208⁰ entsteht aus seiner Tetracarbonsäure, dem Oxydationsproducte von Dibenzorthodiazin oder Phenazon (S. 579):

HC=CH—C—N=N—C—CH=CH / HC=CH—C————C—CH=CH → COOH.C—N=N—C—COOH / COOH.C——C—COOH → HC=CH—N / HC=CH—N

Phenazon — Pyridazintetracarbonsäure — Pyridazin.

Pyridazin ist ein Oel von pyridinähnlichem Geruch bildet sehr leicht lösliche Salze, mit $AuCl_3$, $HgCl_2$ u. a. additionelle Verbindungen. **Pyridazindicarbonsäure** $C_4H_2N_2(CO_2H)_2$, Schmp. 205⁰ u. Z., entsteht aus dem Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure.

Ketotetrahydropyridazine oder Pyridazinone (B. 28, R. 68) sind die Ringhomologen der Pyrazolone (S. 483), wie diese aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern, bilden sich Pyridazinone aus γ-Ketonsäureesterhydrazonen (S. 114):

$CH_2—CH_2.COOR$ / $CH_3.C=N—NHC_6H_5$ → CH_2——CO——NC_6H_5 / $CH_2—C(CH_3)=N$

Laevulinsäureesterephenylhydrazon — 1-Phenyl-3-methylpyridazinon.

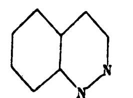
Die Pyridazinone sind nicht so beständig wie die Pyrazolone: **Pyridazinon** $C_4H_6ON_2$, Oel, Sdep. 170⁰, entsteht durch Verseifen und CO_2-Abspaltung aus **Pyridazinon-3-carbonsäureester** $C_4H_5ON_2.CO_2R$, Schmp. 172⁰, dem Condensationsproduct von Hydrazin mit Succinyloameisensäureester oder Formylbernsteinsäureester (B. 28, R. 239); beim Kochen mit Alkalien zerfällt Pyridazinon leicht unter Hydrazinabspaltung. **3-Methylpyridazinon**, Schmp. 94⁰. **3-Phenylpyridazinon**, Schmp. 149⁰, entstehen aus Laevulinsäureester und Benzoylpropionsäureester, **3-Phenylpyridazinon-5-carbonsäureester**, Schmp. 156⁰, aus Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat (B. 28, R. 68). **1-Phenyl-3-methylpyridazinon** $C_4H_4(CH_3)ON_2C_6H_5$, Schmp. 107⁰, Sdep. 340—350⁰, giebt durch Behandlung mit PCl_5 und Eiswasser das um 2H-Atome wärmere **1-Phenyl-3-methylpyridazon** CH—CO——$N.C_6H_5$ / $CH—C(CH_3)=N$, Schmp. 82⁰, daneben entsteht Phenylmethylchlorpyridazon, welches durch $NaOC_2H_5$ in Aethoxyphenylmethylpyridazon übergeführt werden kann; durch Verseifen bildet das letztere *Oxyphenylmethylpyridazon*, das durch Erhitzen mit HCl auf 170⁰ Umlagerung in 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure (S. 482) erfährt:

C(OH)—CO——NC_6H_5 / ‖ | / $CH—C(CH_3)=N$ → $COOH.C$——$N.C_6H_5$ / ‖ >N / $CH—C(CH_3)$

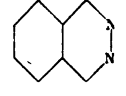
Diketotetrahydropyridazin ist das **Maleïnsäurehydrazin** CH—CO—NH / CH—CO—NH, Schmp. über 250⁰, welches neben dem isomeren Maleïnhydrazil

aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazin entsteht (B. 28, R. 429). Diketohexahydropyridazinė oder Orthopiperazone sind die cyclischen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe, welche durch Erhitzen der Chloride dieser Säuren mit den salzsauren Hydrazinen gebildet werden (S. 116): **n-Phenylorthopiperazon** $\begin{matrix} CH_2-CO-NC_6H_5 \\ CH_2-CO-NH \end{matrix}$ (I, 441).

II. Benzorthodiazine: Es sind zwei isomere Benzorthodiazine denkbar, je nachdem sich der Benzolring an die C-Atome (3) und (4) oder (4) und (5) (S. 577) des Orthodiazins anschliesst; es entsprechen diesen beiden Isomeren: die **Cinnolin**- und die **Phtalazin**derivate:



Cinnolin



Phtalazin.

Das einfachste Cinnolin ist nicht bekannt.

Oxycinnolincarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix} C(OH)=C.COOH \\ N=N \end{matrix}$, Schmp. 260°, entsteht aus Phenylpropiolsäure-o-diazochlorid (S. 281) beim Erwärmen mit Wasser; durch CO_2-Abspaltung entsteht aus der Oxycinnolincarbonsäure **Oxycinnolin** $C_6H_4[C_2(OH)HN_2]$, Schmp. 225°; dieses liefert mit PCl_5 **Chlorcinnolin** $C_6H_4(C_2ClHN_2)$, dessen Chloratom sich leicht durch OH, OC_2H_5, NHC_6H_5 u. dergl. ersetzen lässt (B. 25, 2847).

Phtalazin $C_6H_4<\begin{matrix} CH=N \\ CH=N \end{matrix}$, Schmp. 91°, Sdep. 316°, Chlorhydrat Schmp. 231°, entsteht aus ω-Tetrachlor- oder besser Tetrabrom-o-xylol (S. 227) mit Hydrazinlösung: $C_6H_4<\begin{matrix} CHBr_2 \\ CHBr_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix} CH=N \\ CH=N \end{matrix}$; mit Jodmethyl liefert Phtalazin ein Jodmethylat $C_8H_6N_2.JCH_3$, Schmp. 235° bis 240°, aus welchem mit Silberoxyd: n-Methylphtalazon (s. u.), mit Kalilauge: n-Methylphtalazon und **Dihydro-n-methylphtalazin** $C_6H_4<\begin{matrix} CH=N \\ CH_2-NCH_3 \end{matrix}$ entsteht, das sich schon an der Luft sehr bald zu n-Methylphtalazon oxydirt (vgl. auch die ähnlichen Umsetzungen der Alkylchinoliniumjodide S. 537 u. a. m.). Durch Reduction mit Natriumamalgam giebt Phtalazin: **Tetrahydrophtalazin** $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2-NH \\ CH_2-NH \end{matrix}$, mit Zinkstaub und Salzsäure o-Xylylendiamin $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (S. 226) (B. 26, 2210; 28, 1830, 2210). **Chlorphtalazin** $C_8H_4(C_2HClN_2)$, Schmp. 113°, und **Methylchlorphtalazin** $C_6H_4[C_2(CH_3)ClN_2]$, Schmp. 130°, entstehen aus Phtalazon und Methylphtalazon mit $POCl_3$. Bei der Reduction geben diese Chloride Derivate des Isoïndols (S. 460), Chlorphtazin liefert: Dihydroïsoïndol $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}>NH$ (S. 226), Methylchlorphtalazin: Methylisoïndol $C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}>N$, das durch weitere Reduction Dihydromethylisoïndol bildet.

Ketodihydrophtalazine, Phtalazone werden aus aromatischen o-Aldehydo- und o-Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen gewonnen:

$$C_6H_4<\begin{matrix} CHO \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} CH=N \\ CO=NH \end{matrix}$$

Phtaldehydsäure — Phtalazon.

Phtalazon $C_8H_6ON_2$, Schmp. 183⁰, Sdep. 337⁰, bildet mit alkoholischem Kali Phtalazonkalium $C_8H_5ON_2K$, mit Acetylchlorid: n-Acetylphtalazon, mit Jodmethyl: n-Methylphtalazon, welches auch aus Phtalazinjodmethylat (s. o.) gewonnen werden kann.

c-Methylphtalazon $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)=N\\CO\text{———}NH\end{smallmatrix}$, Schmp. 220⁰, Sdep. 348⁰, aus o-Acetophenoncarbonsäure (B. **26**, 524, 535).

Diketophtalazine sind die cycl. Hydrazide der o-Phtalsäuren, sie entsprechen den Orthopiperazonen (S. 578), können daher auch als Benzorthopiperazone bezeichnet werden: **Phtalylhydrazin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-NH\\CO-NH\end{smallmatrix}$, bei 200⁰ sublimirend, entsteht aus Phtalsäureanhydrid mit Hydrazin, **Phtalylphenylhydrazin** (S. 235) aus Phtalylphenylhydrazid beim Erhitzen (B. **28**, R. 429).

III. Dibenzoorthodiazin ist das

Phenazon $CH\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH-C\end{smallmatrix}C-C\begin{smallmatrix}CH=CH\\C\text{——}CH\end{smallmatrix}CH$ (mit N=N-Brücke), gelbe Nadeln, Schmp. 156⁰;

es entsteht aus o_2-Dinitrodiphenyl (S. 232) durch Reduction mit Natriumamalgam und Methylalkohol, eine intramolekulare Bildung der Azogruppe:

$$C_6H_4\overset{NO_2\quad O_2N}{\text{———}}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\overset{N=N}{\text{———}}C_6H_4;$$

als Zwischenproducte entstehen dabei Phenazondioxyd und Phenazonmonoxyd. Durch Reduction von Phenazon mit HCl und Zinn entsteht **Dihydrophenazon** $C_{12}H_8(N_2H_2)$ (B. **24**, 3083). Phenazon ist isomer mit Phenazin (S. 587); man kann es auch abgeleitet denken vom Phenanthren (S. 411) durch Ersatz der mittleren CH-Gruppen durch N-Atome, wobei als Zwischenstufe das Phenanthridin (S. 550) auftreten würde. Die Beziehungen des Phenazons zum Orthodiazin oder Pyridazin ergeben sich aus seiner Oxydation mittelst MnO_4K zu Pyridazintetrazintetracarbonsäure (S. 577).

Tolazon $C_7H_6\overset{N=N}{\text{———}}C_7H_6$, Schmp. 187⁰, entsteht aus α-Dinitroditolyl (B. **26**, 2239).

B. Metadiazine $\begin{smallmatrix}(\beta)\ (\alpha)\\C-C-N\\ \vdots\\C-N-C\\(\gamma)\ \ (\mu)\end{smallmatrix}$: I. Metadiazine oder **Pyrimidine** sind die Analoga der Imidazole oder Glyoxaline (S. 492) und können wie diese als cyclische Amidine betrachtet werden. Pyrimidine entstehen:

1) Aus Amidinen fetter oder aromatischer Carbonsäuren mit β-Diketonen (Pinner, B. **26**, 2125):

$$\begin{matrix}(CH_3)CO \\ CH_2-CO(CH_3)\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2-CC_6H_5 \\ NH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3C=N\text{-----}CC_6H_5 \\ CH=C(CH_3)-N\end{matrix}$$

Acetylaceton — Benzamidin — α.γ-Dimethyl-μ-phenylpyrimidin.

Aehnlich entstehen aus Amidinen und Trimethylenbromid: Tetrahydropyrimidine, mit β-Ketonsäureestern: Oxypyrimidine (B. **23**, 3820):

$$\begin{matrix}CH_3CO \\ CHCOOR\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2-CCH_3 \\ NH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3C=N\text{———}CCH_3 \\ CH=C(OH)-N\end{matrix},$$

mit β-Ketondicarbonsäureestern: Oxypyrimidincarbonsäureester; (Einwirkung von Acetmalonsäureester auf Amidine vgl. B. **23**, 161).

2) Merkwürdig ist die Bildung von Pyrimidinen durch Polymerisation von Nitrilen (Cyanalkylen) beim Erhitzen mit Natrium auf 150⁰ (I, 264); die dabei entstehenden sogenannten Kyanalkine sind Alkylamidopyrimidine, da sie durch salpetrige Säure in Oxypyrimidine übergehen, welche identisch sind mit den nach Bildungsweise 1) (s. o.) gewonnenen Oxypyrimidinen (B. **22**, R. 327):

$$3\,CH_3CN \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C{=}N{-}CCH_3 \\ N{=}C(NH_2){-}CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C{=}N{-}CCH_3 \\ N{-}C(OH){-}CH \end{matrix}$$

Der Verlauf der Reaation ist noch nicht genügend aufgeklärt, vielleicht entstehen zunächst Dicyanalkyle (I, 264). Auch aus Gemengen zweier Alkylcyanide entstehen mit Natrium oder Natriumalkoholat Kyanalkine.

μ,α,γ-Phenyldimethylpyrimidin $C_4H(CH_3)_2(C_6H_5)N_2$, Schmp. 83⁰, Sdep. 276⁰ (B. **25**, 2125); **α,μ-Diaethyl-β-methylpyrimidin,** *Kyanconiin* $C_4H(C_2H_5)_2(CH_3)N_2$, Sdep. 205⁰, riecht narkotisch und wirkt ähnlich wie Coniin (s. d.); es wird aus Kyanäthin (s. u.) durch aufeinanderfolgende Umwandlung in das betreffende Oxypyrimidin, Chlorpyrimidin und Reduction des letzteren (B. **22**, R. 328) erhalten. Weitere Alkylpyrimidine s. B. **28**, 476, R. 67.

μ,α-Dimethyl-γ-amidopyrimidin, Kyanmethin $C_4H(CH_3)_2(NH_2)N_2$, Schmp. 180⁰, und **μ,α-Diaethyl-β-methyl-γ-amidopyrimidin, Kyanaethin** $C_4(C_2H_5)_2(CH_3)(NH_2)N_2$, Schmp. 189⁰, entstehen aus Methyl- und Aethylcyanid und sind gleich den anderen Kyanalkinen stark alkalisch reagirende Basen.

Oxypyrimidine besitzen zugleich Phenol- und Basencharakter; mit PCl_5 gehen sie in Chlorpyrimidine über: **μ,α-Dimethyl-γ-oxypyrimidin** $C_4H(CH_3)_2(OH)N_2$, Schmp. 192⁰, entsteht aus Acetessigester mit Acetamidin oder aus Kyanmethin mit salpetriger Säure (s. o.)

Hydropyrimidine: **μ-Phenyltetrahydropyrimidin** $\begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}NH \\ CH_2{-}N{=}CC_6H_5 \end{matrix}$ entsteht aus Benzamidin mit Trimethylenbromid (B. **26**, 2122). Ketotetrahydropyrimidine werden durch Condensation von Diamidoaceton (I, 466) mit Säurechloriden erhalten (B. **25**, 1564; vgl. B. **27**, 277):

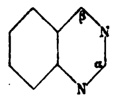
$$\begin{matrix} CO{-}CH_2{-}NH_2 \\ CH_2{-}NH_2 \end{matrix} + C_6H_5COCl \longrightarrow \begin{matrix} CO{-}CH{-}NH \\ CH_2{-}N{=}CC_6H_5 \end{matrix}$$

Diamidoaceton — μ-Phenyl-β-Ketotetrahydropyrimidin, Schmp. 91⁰.

Ketoderivate hydrirter Pyrimidine sind ferner die sog. **Urazilderivate**, die in genetischer Beziehung zur Harnsäure stehen und im Anschluss an diese bereits abgehandelt wurden. Die Harnsäure (I, 493) ist als das Ureïd der Isodialursäure, eines *Diketodioxytetrahydropyrimidins*, aufzufassen: $\begin{matrix} CO{-}NH{-}C{-}NH \\ NH{-}CO{-}C{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, sie stellt die naphtalinartige Vereinigung des Pyrimidinrings mit dem Imidazolring dar (vgl. auch Alloxazine B. **28**, 1968 und B. 28, R. 909). Hierher gehören ferner die cyclischen Ureïde und Guanide der Malonsäurereihe (I, 490; B. **26**, 2551), das Ureïd der Mesoxalsäure oder Alloxan, ein *Triketohexahydropyrimidin*, (I, 491) u. a. m.

II. Benzometadiazine: Benzometadiazine oder Benzopyrimidine sind die sog. **Chinazoline**, auch *Phenmiazine* genannt. Die Chinazoline sind metamer mit den Phtalazinen und den Cinnolinen (S. 578) einerseits und den Chinoxalinen (S. 585) andrerseits; man

kann sie sich auch abgeleitet denken von den Chinolinen oder Isochinolinen durch Azoringsubstitution:



Das einfachste Chinazolin ist nicht bekannt; Derivate desselben entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidobenzaldehyds und der o-Amidobenzoketone (S. 171, 180) durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak (B. **28**, 279):

$$C_6H_4<^{CHO}_{NH-COCH_3} + NH_3 \longrightarrow C_6H_4<^{CH=N}_{N=CCH_3}$$

o-Acetamidobenzaldehyd — α-Methylchinazolin.

Die Chinazoline sind beständige, unzersetzt destillirende tertiäre Basen, welche Jodalkyl addiren; durch Natrium und Alkohol werden sie zu Dihydrochinazolinen reducirt (B. **26**, 1385); durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden Chinazoline, in denen die dem Benzolkern benachbarte CH Gruppe frei ist, in Ketodihydrochinazoline (oder Oxychinazoline, s. u.) übergeführt.

α-Methylchinazolin $C_8H_5(CH_3)N_2$, Schmp. 35⁰, Sdep. 238⁰; **α,β-Dimethylchinazolin**, Oel, Sdep. 249⁰; aus o-Acetamidoacetophenon mit NH_3. **α-Phenylchinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)N_2$, Schmp. 101⁰, Sdep. über 300⁰, entsteht aus o-Benzoylamidobenzaldehyd mit NH_3, sowie aus o-Amidobenzyl-benzamid statt des zu erwartenden Dihydroderivats (s. u.). **α-Methyl-β-phenylchinazolin** $C_8H_4(CH_3)(C_6H_5)N_2$, Schmp. 48⁰, aus o-Acetamidobenzophenon, giebt mit Chromsäure **β-Phenylchinazolin-α-carbonsäure**.

D i h y d r o c h i n a z o l i n e, welche dieselbe Atomgruppirung $\begin{matrix}-N= \\ -NH-\end{matrix}>CR$ wie die Anhydrobasen der o-Phenylendiamine oder Benzimidazole (S. 495) enthalten, sind als Ringhomologe der letzteren: als *Anhydrobasen* der o-*Amidobenzylamine* (S. 170), zu betrachten. Sie entstehen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzylamins und dessen Substitutionsproducten durch H_2O-Abspaltung (B. **24**, 3096; **25**, 3037; **27**, R. 74):

$$H_6C<^{CH_2-NH}_{NH_2\quad COR} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4<^{CH_2-NH}_{N=CR}.$$

Die Reaktion verläuft ebenso, wenn die Acidylgruppe den aromatischen NH_2-Rest substituirt; übrigens vermögen sich o-Amidobenzylacidylamine in o-Acidylamidobenzylamine umzulagern (B. **26**, 1891, R. 374). Zu denselben Anhydrobasen gelangt man auch durch Reduktion der entsprechenden o-Nitrobenzylaminderivate.

Die Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, die beständige Salze bilden; freier Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Alkyl ersetzen. Durch Oxydation gehen sie wie die Chinazoline in Ketodihydrochinazoline über. Durch Destillation mit Zinkstaub werden sie zersetzt, mit Natrium und Alkohol bilden sie Tetrahydrochinazoline.

Dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NH\\N═CH\end{matrix}$, Schmp. 127°, entsteht aus o-Nitrobenzylformamid durch Reduktion (B. **24**, 3097).

n-**Phenyldihydrochinazolin** $C_8H_7(C_6H_5)N_2$, Schmp. 95°, aus o-Nitrobenzylformanilid, wird unter dem Namen *Orexin* als hungererregendes Mittel empfohlen. α-**Methyldihydrochinazolin** $C_8H_7(CH_3)N_2$, aus o-Amidobenzylacetamid, u. a. m.

β-Ketodihydrochinazoline entstehen ganz ähnlich den Dihydrochinazolinen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzamids:

$C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH_2\\NH—COCH_3\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH\\NH_2\ \ COCH_3\end{matrix}$ ⟶ $C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH\\N═CCH_3\end{matrix}$

o-Acetamidobenzamid — o-Amidobenzoylacetamid — α-Methyl-β-ketodihydrochinazolin.

Zu gleichen Produkten gelangt man durch Erhitzen von Acidylderivaten des Anthranilsäureesters mit NH_3 oder prim. Aminen, sowie von Anthranilsäure mit Fettsäureamiden (B. **27**, R. 516; **28**, R. 783) (S. 205). Ausser nach diesen synthetischen Methoden entstehen Ketodihydrochinazoline, wie erwähnt, durch Oxydation von Chinazolinen und Dihydrochinazolinen. Sie haben zugleich schwachen Phenol- und Basencharakter, können daher auch als Oxychinazoline betrachtet werden, mit Jodalkylen geben sie n-Alkylderivate der Ketoform, die isomeren Alkoxylchinazoline entstehen aus Chlorchinazolinen, den Einwirkungsprodukten von PCl_5 auf Ketodihydrochinazoline.

β-**Ketodihydrochinazolin**, *β-Oxychinazolin* $C_8H_6ON_2$, Schmp. 214°, aus Anthranilsäure mit Formamid u. a. m. (J. pr. Ch. **43**, 215; **51**, 564) giebt mit Jodmethyl n-**Methylketodihydrochinazolin** $C_8H_5ON_2.CH_3$, Schmp. 71°.

α-**Methylketodihydrochinazolin**, Schmp. 232°, wird auch durch Oxydation von α-Methylchinazolin (B. **28**, 279), α-**Phenylketodihydrochinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)NO_2$, Schmp. 236°, durch Oxydation von Phenylchinazolin oder aus o-Benzoylamidobenzamid, n-**Phenylketodihydrochinazolin**, Schmp. 139°, durch Oxydation von n-Phenyldihydrochinazolin (B. **24**, 3055) gewonnen.

Tetrahydrochinazoline sind durch Reduction von Chinazolinen, Dihydrochinazolinen und Thiotetrahydrochinazolinen (s. u.) erhalten worden; sie lassen sich leicht zu Orthoderivaten des Benzols aufspalten:

α-**Phenyltetrahydrochinazolin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NH\\NH—CHC_6H_5\end{matrix}$, Schmp. 100° (B. **25**, 3033), n-**Phenyltetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2H_5N_2.C_6H_5)$, Schmp. 119° (B. **25**, 2858), n-**Dibenzoyl-α,β-dimethyltetrahydrochinazolin** $C_8H_6(CH_3)_2N_2(COC_6H_5)_2$, Schmp. 155° (B. **26**, 1385).

α-Keto- und Thiotetrahydrochinazoline entsprechen den cyclischen Phenylenharnstoffen und -thioharnstoffen (S. 497) und entstehen diesen ähnlich aus o-Amidobenzylaminen mit $COCl_2$ oder CS_2 oder aus Harnstoffderivaten der o-Amidobenzylamine durch NH_3- oder Amin-abspaltung (B. **25**, 2856; **27**, R. 74 u. a. O.):

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NHC_6H_5\\NH—CO.NHC_6H_5\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NC_6H_5\\NH_2\ \ CONHC_6H_5\end{matrix}$ → $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NC_6H_5\\NH—CO\end{matrix}$ $(+NH_2C_6H_5)$

o-Anilidobenzyl-phenylharnstoff — o-Amidobenzyldiphenylharnstoff

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$ $+ CS_2$ ⟶ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NC_6H_5\\NH—CS\end{matrix}$

o-Amidobenzylanilin.

Aehnlich entstehen Diketotetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzamiden mit $COCl_2$, $ClCO_2R$ und dergl. oder aus Harnstoffderivaten des o-Amidobenzamids, sowie der Anthranilsäuren:

$$C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NH_2} + COCl_2 \rightarrow C_6H_4\langle^{CO-NH}_{NH-CO}$$

Keto- und Thiotetrahydrochinazoline sind indifferente Körper; ihre Bildung aus Benzometoxazinderivaten, den Imido- und Thiocumazonen, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wurde bereits S. 573 erwähnt. Durch Oxydation liefern sie Diketotetrahydrochinazoline, die auch durch Oxydation von Imidocumazonen entstehen (B. 27, 2420); die Diketotetrahydrochinazoline haben saure Eigenschaften und lösen sich nur in Alkalien, mit PCl_5 geben sie Dichlorchinazoline.

n-Phenyl-α-ketotetrahydrochinazolin $C_8H_7.ON_2.C_6H_5$, Schmp. 189° (B. 27, 74). **α-Thiotetrahydrochinazolin** $C_8H_8SN_2$, Schmp. 211°, **n-Phenyl-α-thiotetrahydrochinazolin** $C_8H_7SN_2.C_6H_5$, Schmp. 260° (B. 27, 2432). **Diketotetrahydrochinazolin, Benzoylenharnstoff** $C_6H_4(C_2O_2N_2H_2)$, Schmp. über 360°, sublimirbar; **n-Phenyldiketotetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2O_2NHC_6H_5)$, Schmp. 272° (B. 27, 974, 2410, R. 392).

C. Paradiazin $\begin{matrix}(\gamma) & C-N-C & (\beta) \\ (\delta) & C-N-C & (\alpha)\end{matrix}$: **I.** Paradiazine sind die sog. **Pyrazine**, auch *Piazine* genannt, die als Pyridine aufgefasst werden können, deren Methingruppe in γ-Stellung durch N ersetzt ist; meist nimmt man indessen an, dass in den Pyrazinen „Parabindung" zwischen den beiden N-Atomen besteht, entsprechend der Formel $N\langle^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle N$ (Wolff, B. 26, 722).

Pyrazine entstehen: 1) Aus α-Amidoaldehyden und α-Amidoketonen durch Condensation zweier Moleküle unter Wasser- und Wasserstoffaustritt, sie werden daher auch als *Aldine* oder *Ketine* bezeichnet.

Statt die Amidoketone zu isoliren, kann man die durch Reduktion von Isonitrosoketonen (I, 313) gewonnenen Lösungen von Amidoketonen unter Zusatz von $HgCl_2$ als Oxydationsmittel destilliren (B. 26, 1832, 2207):

$$2\ \begin{matrix}CH_3CO \\ | \\ HC{=}NOH\end{matrix} \longrightarrow 2\ \begin{matrix}CH_3CO \\ | \\ H_2C-NH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3C-N-CH \\ \| \quad | \quad \| \\ HC-N-CCH_3\end{matrix}$$

2) Auf der intermediären Bildung von o-Amidoketonen beruht auch die Synthese von Pyrazinen aus α-Chlor- oder Bromketoverbindungen mit Ammoniak. Aus β-Bromlävulinsäure und Ammoniak entsteht unter CO_2-Abspaltung Tetramethylpyrazin:

$$2\ \begin{matrix}CH_3CO \\ | \\ COOHCH_2CHBr\end{matrix} \xrightarrow[-2CO_2-2H_2O]{+2NH_3} \begin{matrix}CH_3C-N-CCH_3 \\ \| \quad | \quad \| \\ CH_3C-N-CCH_3\end{matrix}$$

Die Pyrazine sind auf Lakmus neutral reagirende, schwache Basen, mit Säuren bilden sie leicht dissociirende Salze. Mit Metallsalzen, wie $HgCl_2$, $AuCl_3$, liefern sie wie die Pyridine (S. 522) charakteristische Verbindungen.

Durch Reduction mit Natrium werden die Pyrazine in die den

Piperidinen entsprechenden Piperazine oder Hexahydropyrazine übergeführt. Alkylirte Pyrazine werden durch Kaliumpermanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydirt, welche leicht CO_2 abspalten.

Pyrazin $\begin{matrix}CH-N-CH\\ \parallel \quad | \quad \parallel\\ CH-N-CH\end{matrix}$, Schmp. 55°, Sdep. 115° (B. **27**, R. 396), ist eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirende, heliotropartig riechende Substanz. Es entsteht aus Amidoacetaldehyd oder Amidoacetal (I, 310) durch Destillation mit Sublimatlösung, ferner aus den Pyrazincarbonsäuren, am besten der Dicarbonsäure, durch CO_2-Abspaltung, aus Piperazin (s. u.), durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 441).

α,γ-Dimethylpyrazin, *Ketin* $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, Oel, Sdep. 153°, wird durch Reduktion von Isonitrosoaceton gewonnen und bildet sich auch beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniaksalzen neben Pyridinbasen (S. 521) und anderen alkylirten Pyrazinen wie **α,γ,δ-Methyldiäthylpyrazin**, Sdep. 179° (B. **24**, 4105; **26**, R. 442). **Tetramethylpyrazin** $C_4(CH_3)_4N_2(+3H_2O)$, Schmp. 86° (75°), Sdep. 190°, aus β-Bromlävulinsäure (I, 375) mit NH_3 (s. o.) oder β-Isonitrosolävulinsäure durch Reduktion (B. **25**, 1723).

α,γ-Diphenylpyrazin $C_4(C_6H_5)_2H_2N_2$, Schmp. 196°, entsteht aus Amidoacetophenon, ferner aus n-Dibenzyldihydro-α,γ-diphenylpyrazin $C_7H_7N<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH\\CH=C(C_6H_5)\end{matrix}>NC_7H_7$ durch Abspaltung von Toluol (B. **27**, R. 135), ähnlich entsteht das isomere **α,δ-Diphenylpyrazin**, Schmp. 89°, aus n-Benzyldihydro-α,δ-diphenylpyrazin (s. u.), durch Toluolabspaltung. **Tetraphenylpyrazin**, *Tetraphenylaldin* $C_4(C_6H_5)_4N_2$, Schmp. 246°, wird durch Reduktion der Benzilmonoxime oder -dioxime (S. 372) erhalten (B. **27**, 213).

Pyrazindicarbonsäure $C_4H_2(COOH)_2N_2(+2H_2O)$, Schmp. 256°, und **Pyrazintetracarbonsäure** $C_4(COOH)_4N_2$, Schmp. 205° u. Z., entstehen aus Dimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin durch Oxydation mit MnO_4K; weitere Pyrazincarbonsäuren s. B. **26**, R. 442.

Dihydropyrazine, welche 2 Imidgruppen enthalten, werden aus substituirten α-Amidoketonverbindungen $RHNCH_2.CO-$, oder aus α-Bromketonen mit primären Aminen, bei Anwendung von Anilinen neben den isomeren Indolen (S. 463), gewonnen.

n-Dibenzosulfondihydropyrazin $C_6H_5SO_2N<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>NSO_2C_6H_5$, Schmp. 163°, aus Benzolsulfamidoacetal (B. **26**, 98). **n-Diphenyldihydro-α,γ-diphenylpyrazin**, *Diphenyldiisoïndol* $C_4H_2(C_6H_5)_2(N.C_6H_5)_2$, Schmp. 181°, aus Anilin und Phenacylbromid (S. 243). Verschiedene Dihydropyrazinderivate wie **n-Dibenzyl-α,γ-diphenyldihydropyrazin**, Schmp. 163°, **n-Benzyl-α,δ-diphenyldihydropyrazin** u. a. werden durch Condensation von Benzylamin mit Phenacylbromid erhalten (B. **27**, R. 134).

Dihydropyrazine, mit tertiären N-Atomen entstehen aus 1,2-Diketonen mit Aethylendiamin (B. **22**, 346, **26**, R. 1009).

$$\begin{matrix}CH_2-NH_2\\CH_2-NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-N=CC_6H_5\\CH_2-N=CC_6H_5\end{matrix}$$

Benzil — α,β-Diphenyl-γ,δ-dihydropyrazin Schmp. 161°.

Aehnlich entsteht **n-Diphenyltetrahydrophenylpyrazin** $\begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)-CH\\CH_2-N(C_6H_5)-CC_6H_5\end{matrix}$ aus Aethylendiphenyldiamin mit Phenacylbromid (B. **26**, R. 93).

Hexahydropyrazine, Piperazine sind als cycl. Dialkylenimide bereits I, 307 besprochen worden. Ausser nach den dort erwähnten

synthetischen Methoden entstehen Piperazine auch durch Reduktion der Pyrazine mit Na und Alkohol (B. **26**, 724).

n-Diphenylpiperazin $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CH_2 \\ CH_2-N(C_6H_5)-CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 163°, wird aus Aethylenbromid und Anilin erhalten (B. **22**, 1777).

α,γ-Diketopiperazine sind die cycl. Doppelsäureamide, welche im Anschluss an die *α*-Amidocarbonsäuren ebenfalls früher (I, 353) abgehandelt wurden. **Diphenyldiketopiperazin**, *Diphenyldiacipiperazin* $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CO \\ CO-N(C_6H_5)-CH_2 \end{matrix}$, aus Anilidoessigsäure, vgl. S. 69. Ueber stereoisomere Diacipiperazine vgl. B. **25**, 2919, 3275 u. a.

α,β-Diketopiperazine erhält man durch Condensation von Oxalsäure mit Aethylendiaminderivaten (B. **23**, 2028):

$$\begin{matrix} CH_2-NHC_6H_5 \\ CH_2-NHC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CO \\ CH_2-N(C_6H_5)-CO \end{matrix}$$

n-Diphenyl-*α,β*-diketopiperazin;

durch Oxydation mit Chromsäure wird dieses Diketopiperazin in ein Tetraketopiperazin übergeführt.

II. Benzoparadiazine. Chinoxaline.

[Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Pyrazinring; N, α, β, N]

Die Chinoxaline sind wie die Benzimidazole Condensationsproducte von o-Diaminen (S. 82); sie entstehen:

1) Aus o-Phenylendiaminen mit Glyoxal und anderen 1,2-Diketoverbindungen (Hinsberg, A. **237**, 327):

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OCH \\ OCH \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\begin{matrix} \diagup N=CH \\ \diagdown N=CH \end{matrix}$$

Aehnlich giebt Benzil *α,β*-Diphenylchinoxalin, Dioxyweinsäure, *α,β*-Chinoxalincarbonsäure u. s. w.; die Reaktionen vollziehen sich sehr glatt und bei niederen Temperaturen.

α-Ketoncarbonsäuren, wie Brenztraubensäure, Mesoxalsäure, liefern *Oxychinoxaline*, Oxalsäure: *Dioxychinoxaline*:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OCCH_3 \\ OCOH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup N=CCH_3 \\ \diagdown N=COH \end{matrix} \text{ od. } C_6H_4\begin{matrix} \diagup N=CCH_3 \\ \diagdown NH-CO \end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OCOH \\ OCOH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup N=COH \\ \diagdown N=COH \end{matrix} \text{ od. } C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH-CO \\ \diagdown NH-CO. \end{matrix}$$

Wie o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine (S. 394) unter Bildung von *Naphtochinoxalinen*; sym. Tetraamidobenzole liefern *Benzodiparadiazine*.

2) *α*-Chlorketoverbindungen, Aldehydalkohole und Ketonalkohole, wie Benzoïn, Furoïn, Arabinose, Glucose condensiren sich mit o-Phenylendiaminen unter H_2O- und H_2-Abspaltung ebenfalls zu Chinoxalinen:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} ClCH_2 \\ OCCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup N-CH \\ \diagdown N=CCH_3 \end{matrix} (H_2O+HCl+H_2);$$

mit monalkylirten o-Phenylendiaminen entstehen dagegen Dihydrochinoxaline, welche durch Oxydation mit $FeCl_3$ in Azoniumbasen der Chinoxaline übergeführt werden (B. **24**, 719, 1875; **25**, 1627):

$C_6H_4<^{NH_2}_{NHC_6H_5}$ + $\overset{OCC_6H_5}{OHCHC_6H_5}$ → $C_6H_4<^{N=\!=\!=C(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)-CH(C_6H_5)}$ $\overset{O}{\rightarrow}$ $C_6H_4<^{N=C(C_6H_5)}_{N=C(C_6H_5)}$ (am N: C_6H_5, OH)

o-Amidodiphenylamin — Benzoïn — n,α,β-Triphenyldihydrochinoxalin — Phenylphenostilbazoniumhydroxyd.

Durch Einwirkung von monalkylirten oder phenylirten o-Diaminen auf 1,2-Diketone entstehen sogleich die Azoniumbasen (B. **25**, 1010; **27**, 2355); eine Ausnahme macht Diacetyl, welches mit o-Amidodiphenylamin n-Phenyl-α-methylen-β-methyldihydrochinoxalin $C_6H_4<^{N=\!=CCH_3}_{N(C_6H_5).C=CH_2}$ giebt (B. **25**, 1627).

3) o-Nitrophenylsubstituirte α-Amidofettsäuren geben durch Reduktion *Oxydihydrochinoxaline*:

$C_6H_4<^{NH-CH_2}_{NO_2\ \ COOH}$ → $C_6H_4<^{NH-CH_2}_{N=\!=COH}$

o-Nitrophenylglycocoll — α-Oxydihydrochinoxalin.

4) Mit Cyan condensiren sich o-Phenylendiamine zu *Diamidochinoxalinen*, die mit verdünnter Salzsäure Dioxychinoxaline geben:

$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$ + $\overset{CN}{CN}$ → $C_6H_4<^{N-CNH_2}_{N=\!=CNH_2}$ → $C_6H_4<^{N=COH}_{N=COH}$

5) *Tetrahydrochinoxaline* entstehen durch Condensation von Dioxybenzolen mit Alkylendiaminen:

$C_6H_4<^{OH}_{OH}$ + $\overset{H_2N-CH_2}{H_2N-CH_2}$ → $C_6H_4<^{NH-CH_2}_{NH_2-CH_2}$

Brenzcatechin — Tetrahydrochinoxalin.

V e r h a l t e n: Die Chinoxaline sind schwache einsäurige Basen von chinolin- oder piperidinartigem Geruch, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Gegen Oxydationsmittel sind sie beständig, durch Reduction werden sie meist in Hydrochinoxaline umgewandelt (B. **27**, 2181).

Chinoxalin $C_8H_6N_2$, Schmp. 27°, Sdep. 229°, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxalbisulfit in wässeriger Lösung bei 60°; **Toluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2H_2]$, Sdep. 245°, ebenso aus Toluylen-o-diamin. **α,β-Dimethyltoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)_2]$, Schmp. 54°, Sdep. 270°, aus Toluylendiamin mit Diacetyl. **α,β-Diphenylchinoxalin** $C_8H_4N_2(C_6H_5)_2$, Schmp. 124° (B. **27**, 2181). **Bz-Chloroxy-α,β-diphenylchinoxalin** wird unter dem Namen *Luteol* als Indicator für Alkalimetrie empfohlen (B. **28**, R. 628).

α-Methyl-β-oxytoluchinoxalin $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)(OH)]$ (s. o.), Schmp. 220°, und **α-Phenyl-β-oxytoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(C_6H_5)(OH)]$, Schmp. 196°, entstehen aus Toluylendiamin mit Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure und sind in Alkalien sowohl als in Säuren löslich, in ersteren farblos, in letzteren mit gelber Farbe. **α,β-Dioxytoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2H_2O_2]$, Schmp. über 360°, entsteht aus o-Toluylendiamin mit Oxalsäure oder aus dem entsprechenden Diamin, dem Condensationsprodukt von Toluylendiamin und Cyan, mit verdünnter Salzsäure; es bildet nur mit Basen unbeständige Salze.

α,β-Chinoxalindicarbonsäure $C_6H_4[N_2C_2(COOH)_2]$ (+ $2H_2O$), Schmp. 190° u. Z., aus Dioxyweinsäure mit o-Phenylendiamin (B. **27**, 2185), bildet ein A n h y d r i d $C_6H_4<^{N=C-CO}_{N=C-CO}>O$, Schmp. 251°; die aus letzteren mit NH_3 entstehende Chinoxalindicarbonaminsäure kann mit Brom und Natronlauge

in **α-Amidochinoxalin-β-carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(NH_2)COOH)]$, Schmp. 210° u. Z., übergeführt werden (B. **28**, 1657). **α-Oxychinoxalin-β-carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(OH)(COOH)]$, Schmp. 200° u. Z. (B. **24**, 2368).

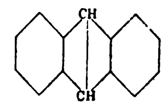
Hydrochinoxaline: Dihydrochinoxaline zeichnen sich durch intensiv gelbgrüne Fluorescenz aus: **Dihydro-α,β-diphenylchinoxalin** $C_6H_4\langle{}^{N=CC_6H_5}_{NH-CHC_6H_5}$, Schmp. 146°, entsteht durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür, oder aus Benzoïn mit o-Phenylendiamin (B. **24**, 1870, **27**, 2182). **n-Methyldihydro-α,β-diphenylchinoxalin** (B. **25**, 1632) giebt durch Oxydation: *Methylphenostilbazoniumhydroxyd* $C_6H_4\langle{}^{N=CC_6H_5}_{N(CH_3)(OH)=CC_6H_5}$ (vgl. S. 586). **n-Methylketodihydro-β-methylchinoxalin**, n,β-*Dimethylchinoxalon* $C_6H_4\langle{}^{N=CCH_3}_{N(CH_3)-CO}$ Schmp. 78°, Sdep. 308°, entsteht durch Condensation von Methyl-o-phenylendiamine mit Bzenztraubensäure (B. **25**, 1630).

Tetrahydrochinoxalin $C_8H_{10}N_2$, Schmp. 97°, Sdep. 289°, wird aus Brenzcatechin mit Aethylendiamin (B. **21**, 378) oder durch Verseifen seines Dibenzosulfonderivats $C_6H_4\langle(NSO_2C_6H_5)_2\rangle(CH_2)_2$, des Einwirkungsproduktes von Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin erhalten (B. **28**, R. 756).

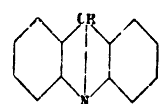
α,β-Diphenyltetrahydrochinoxalin $C_8H_8N_2(C_6H_5)_2$ entsteht in zwei isomeren Modifikationen, Schmp. 105° und 142°, durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Na und Alkohol (B. **27**, 2184).

III. Dibenzoparadiazine: **Phenazingruppe.**

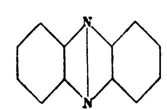
Das Phenazln hat eine ähnliche Constitution wie Anthracen und Acridin:



Anthracen



Acridin



Phenazin.

Andrerseits steht es durch Bildungsweisen und Verhalten den Dibenzoderivaten des Paroxazins und Parathiazins (S. 574, 575) nahe:

$C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C_6H_4$	$C_6H_4\langle{}^{S}_{NH}\rangle C_6H_4$	$C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$
Dibenzoparoxazin, Phenoxazin	Dibenzoparathiazin, Thiodiphenylamin	Dibenzoparadiazin, Phenazin.

Wie Phenoxazin und Thiodiphenylamin ist das Phenazin Muttersubstanz ausgedehnter und zum Theil technisch wichtiger Farbstoffklassen, zu denen die Eurhodine, das Toluylenroth, die Induline, Safranine u. a. gehören, die sich theils vom Phenazin selber, theils von höher condensirten Paradiazinen, wie Naphtophenazin, Naphtazin u. s. w. ableiten.

Bildungsweisen: 1) Durch Condensation von o-Diaminen mit o-Dioxybenzolen entstehen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff Phenazine:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{OH}_{OH}\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$$

2) Aus o-Diaminen mit o-Chinonen wie β-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Krokonsäure entstehen ebenfalls Azine:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix} OC-CH=CH \\ OC-\!\!-\!\!-C_6H_4 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<^{N-C-CH=CH}_{N-C-\!\!-\!\!-C_6H_4}$$

β-Naphtochinon — Phenonaphtazin.

Dagegen entstehen *Azonium*basen, wenn man monosubstituirte o-Diamine mit o-Chinonen condensirt (vgl. Chinoxaline S. 586):

$$C_{10}H_6<^{NH_2}_{NHC_6H_5} + \begin{matrix} CO-C_6H_4 \\ CO-C_6H_4 \end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6<^{N-C-C_6H_4}_{N(C_6H_5)(OH)-C-C_6H_4}$$

o-Amidonaphtylphenylamin — Phenanthrenchinon — Phenylnaphtophenanthrazoniumhydroxyd.

Ferner entstehen Azine 3) durch Oxydation eines Gemenges von o-Diaminen mit α-Naphtol:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + C_{10}H_7OH \longrightarrow C_6H_4<^{N}_{N}>C_{10}H_6$$

4) Durch Spaltung von o-Anilido- (Toluido- u. s. w.)-azokörpern: o-Anilido-naphtylazobenzolsulfosäure, durch Vereinigung von Naphtylphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure gewonnen, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtophenazin und Sulfanilsäure:

$$C_{10}H_6<^{N:NC_6H_4.SO_3H}_{NHC_6H_5} \longrightarrow C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_4 + H_2N.C_6H_4.SO_3H$$

o-Anilidonaphtylazobenzolsulfosäure — Naphtophenazin — Sulfanilsuure.

Verhalten: Die Phenazine sind meist gelbliche, unzersetzt destillirende, sehr schwach basische Körper, deren Lösungen in conc. Säuren schon durch Wasserzusatz gefällt werden; mit Jodalkyl liefern sie Azoniumjodide, wie n-*Aethylphenazoniumjodid* $C_6H_4<^{N}_{N(J)(C_2H_5)}>C_6H_4$ (B. 26, 179). Durch Reduction werden die Phenazine in farblose unbeständige Dihydroderivate, wie *Dihydrophenazin* $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_4$ übergeführt, die sich sehr leicht wieder zu den Phenazinen oxydiren. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Azokörpern, mit denen sie auch die chromogene Natur gemeinsam haben, nur durch ein Weniger von 2 H-Atomen: $(C_6H_5)_2N_2$ Azobenzol, $(C_6H_4)_2N_2$ Phenazin; manche Phenazinkörper sind daher lange Zeit für Azoderivate gehalten worden.

Phenazin $C_{12}H_8N_2$, Schmp. 171°, hellgelbe Nadeln, ist zuerst 1) durch Destillation von azobenzoësaurem Kalk gewonnen und für *Azodiphenylen* (Phenazon vgl. S. 579) gehalten worden; es entsteht ferner 2) aus o-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.), 3) aus Amidophenazinen (s. u.) durch Entamidiren, 4) beim Leiten von Anilindampf durch glühende Röhren, 5) aus Formazylcarbonsäureester $CO_2R.C<^{N.NHC_6H_5}_{N:NC_6H_5}$ beim Kochen mit conc. Säuren (B. 25, 3205), 6) aus o-Amidodiphenylamin $C_6H_4<^{NHC_6H_5}_{NH_2}$ durch Oxydation (B. 26, 383), neben verschiedenen andern Producten.

Toluphenazin $CH_3.C_6H_3:N_2:C_6H_4$, Schmp. 117°, aus Toluylendiamin und Brenzcatechin. α,β-**Naphtophenazin** $C_{10}H_6:N_2:C_6H_4$, Schmp. 142°, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden (s. o.), auch aus Naphtylphenylnitrosamin $C_{10}H_7\text{—}N(NO)\text{—}C_6H_5$, ähnlich wie Acridin (vgl. S. 552) aus Formyldi-

phenylamin; ebenso entsteht β,β-**Naphtazin** $C_{10}H_6:N_2:C_{10}H_6$, Schmp. 243°, aus β,β-Dinaphtylnitrosamin (B. 26, 185). α,β-**Naphtazin**, Schmp. 283° (l. c.) ist zuerst aus Nitronaphtalin durch Glühen mit Kalk erhalten (*Naphtase*, Laurent 1840), wurde daher lange Zeit für Azonaphtalin gehalten; am leichtesten erhält man es durch Condensation von Nitroso-β-naphtylamin mit α-Naphtylamin. **Phenanthrophenazin** $C_{14}H_8:N_2:C_6H_4$, Schmp. 217°, aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin.

Amidophenazine: Durch Eintritt salzbildender Gruppen, wie NH_2 und OH, werden die Phenazine in Farbstoffe verwandelt.

a. Monamidophenazine, Eurhodine entstehen: 1) analog den Grundkörpern aus amidirten o-Diaminen mit o-Chinonen:

$$NH_2C_6H_3<^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix} OC-CH-CH \\ OC-\cdots-C_6H_4 \end{matrix} \longrightarrow NH_2C_6H_3<\begin{matrix} N-C-CH=CH \\ N-C-\cdots-C_6H_4 \end{matrix}$$

Triamidobenzol β-Naphtochinon Amidophenonaphtazin.

2) Durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Amidoazokörper:

$$C_7H_6<^{N:NC_7H_7}_{NH_2} + C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow C_7H_6<^{N}_{N}>C_{10}H_5NH_2 (+ C_7H_7NH_2 + H_2).$$

o-Amidoazotoluol.

3) Durch Condensation von Chinondichlorimiden oder p-Nitrosodimethylanilin mit Monaminen, in denen die p-Stellung besetzt ist (ist diese frei, so entstehen Indamine S. 163):

$$(CH_3)_2NC_6H_3<^{NO}_{H} + {}^{H}_{NH_2}>C_{10}H_6 \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_3<^{N}_{N}>C_{10}H_6$$

Nitrosodimethylanilin β-Naphtylamin Dimethylamidophenonaphtazin.

Die Eurhodine sind schwache Basen, ihre Salze sind scharlachroth. Die rothe Lösung in conc. SO_4H_2 wird beim Verdünnen schwarz, grün, schliesslich wieder roth, eine Erscheinung, die auf allmählicher Dissociation mehrbasischer nur bei Gegenwart conc. Säuren beständiger Salze beruht. Die ätherischen Lösungen fluoresiren gelbgrün. Beim Erhitzen mit Säuren geben die Eurhodine Oxyphenazine (s. u.); technisch sind sie nicht verwendbar.

Amidophenazin $C_6H_4N_2C_6H_3NH_2$, Schmp. 265°, ist aus Diamidophenazin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten worden,

b. Unsym. Diamidophenazine entstehen durch Oxydation von o-Diaminen (S. 81):

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} \xrightarrow{O} C_6H_4<^{N}_{N}>C_6H_2<^{NH_2}_{NH_2}$$

as-Diamidophenazin.

c. Sym. Diamidophenazine, Toluylenrothgruppe: Sym. Diamidophenazine erhält man durch Oxydation von Indaminen (S. 163):

$$NH:C_6H_3<^{NH_2}_{N}>C_6H_4NH_2 \xrightarrow{O} NH_2C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3NH_2$$

sym. o-Amidophenazin.

Statt des fertigen Indamins kann man auch das Gemisch eines p-Diamins mit einem m-Diamin oxydiren oder Chinonchlorimide auf ein m-Diamin einwirken lassen.

So entsteht **Toluylenroth**, sym. **Dimethyldiamidotoluphenazin** $NH_2C_7H_7N_2C_6H_3N(CH_3)_2$ durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit m-Toluylendiamin (S. 81), wobei als Zwischenproduct Toluylenblau (S. 164) auftritt. Toluylenroth bildet orangerothe Nadeln, färbt Seide und

tannirte Baumwolle mit scharlachrother Nüance, und ist unter dem Namen *Neutralroth* technisch. Die einsäurigen Salze sind roth, die 2- und 3-säurigen, nur bei Gegenwart conc. Säuren beständigen Salzen blau bis grün gefärbt. Durch Entamidirung bildet es Dimethylmonamidotoluphenazin.

Oxyphenazine, *Eurhodole* bilden sich 1) aus den Amidophenazinen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°; 2) synthetisch durch Condensation von o-Diaminen mit hydroxylirten o-Chinonen. Die Eurhodole gleichen in Farbe und Fluorescenz den Eurhodinen.

α-Oxynaphtophenazin $HOC_6H_3N_2C_6H_4$ aus Amidonaphtophenazin oder durch Condensation von Oxy-β-naphtochinon mit o-Phenylendiamin erhalten bildet zwei isomere Methyläther (B. **24**, 2167).

Aehnlich wie die Monoxy- werden auch Dioxyphenazine gewonnen. Durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxydiketotetrahydronaphtalin, einem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon (S. 402), entsteht: **Naphtophenazinoxyd** $C_6H_4N_2C_{10}H_6 \rangle O$, ein aethylenoxydartiger Körper, der durch Salzsäure umgelagert wird in **β-Oxynaphtophenazin** $C_6H_4N_2C_{10}H_5OH$, Schmp. 198° (B. **26**, 617; A. **286**, 61).

Induline und Indone: Die Induline und Indone haben zu den Phenazinen ähnliche Beziehung, wie die Oxazime und Oxazone (S. 574) zum Phenoxazin und die Thiazime und Thiazone zum Thiodiphenylamin (S. 576):

NH:C₆H₃<(N)(O)>C₆H₄	NH:C₆H₃<(N)(S)>C₆H₄	NH:C₆H₃<(N)(NR)>C₆H₄
Oxazim	Thiazim	Indulin
O:C₆H₃<(N)(O)>C₆H₄	O:C₆H₃<(N)(S)>C₆H₄	O:C₆H₃<(N)(NR)>C₆H₄
Oxazon	Thiazon	Indon.

Die Induline und Indone sind als Chinonanile, Indamine und Indophenole (S. 164) zu betrachten, in denen die beiden aromatischen Kerne noch durch die Gruppe NR mit einander verknüpft sind. Das Radikal (R) kann eine Alkyl- oder eine Alphylgruppe sein. Näher erforscht sind nur die phenylirten Derivate (A. **286**, 187; B. 28, 1579).

Induline entstehen allgemein durch Erhitzen von p-Amidoazokörpern mit Monaminen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure:

$$NH_2[4]C_6H_4N{:}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow NH{:}C_6H_3\Big\langle{N \atop N(C_6H_5)}\Big\rangle C_6H_4;$$

Als Zwischen- und Nebenproducte treten dabei p-Chinondiimidderivate auf, wie Chinondianil, Anilidochinondianil, Dianilidochinondianil oder Azophenin (S. 162) u. a., die als die eigentlichen Generatoren der Induline zu betrachten sind (B. **25**, 2731).

Indone entstehen aus den Indulinen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren, sowie synthetisch durch Condensation von o-Oxyparachinonen mit o-Diaminen (B, **28**, 1714; vgl. Eurhodole).

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Anilinfarbstoffen (Caro und Dale 1865, Griess und Martius 1866), ihre Constitution wurde aber erst kürzlich aufgeklärt (O. Fischer und E. Hepp, A. **272**, 306; vgl. B. **28**, 1709, 2283).

Man theilt die Induline ein in:

1) **Benzolinduline**, $NH:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_4$, welche vom Phenazin,
2) a. **Isorosinduline**, $NH:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$ } welche vom Naphtophenazin,
   b. **Rosinduline**, $NH:C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$ }
3) **Naphtinduline**, $NH:C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, welche vom Naphtazin

abgeleitet sind.

Als Abkömmlinge des p-Benzochinons haben die Benzolinduline und Isorosinduline einerseits, als Abkömmlinge des α-Naphtochinons die Rosinduline und Naphtinduline andrerseits unter sich grosse Aehnlichkeit. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; ihre Anwendung in der Kattundruckerei beruht auf ihrer Löslichkeit in Acetin (I, **464**) (Acetindruck). Die Ros- und Naphtinduline sind starke Basen, deren Salze lebhaft rothe Färbung und Fluorescenz, sowie beim Verdünnen stark saurer Lösungen einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen, wie die Safranine (s. d.).

Benzolindulin $C_{18}H_{12}N_3$, Schmp. 215°, entsteht aus p-Amidoazobenzol und Anilin, als Nebenproduct bildet sich u. a. **Amidophenylbenzolindulin** $NH_2C_6H_4.N:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_4$, Schmp. 150°, das durch Entamidiren Phenylbenzolindulin liefert. Erhitzt man das p-Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin, so entsteht ein Gemenge verschiedener amidirter Induline, welches das Paraphenylenblau, einen geschützten Baumwollfarbstoff bildet (vgl. A. **286**, 195).

Die Dimethylammoniumverbindung des **Isorosindulins** $Cl(CH_3)_2N:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$ entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin mit α-Naphtylamin; ein Anilidoderivat dieser Verbindung ist das Basler Blau (A. **272**, 311).

Rosindulin $NH:C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, Schmp. 199°, entsteht aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin oder aus o-Oxy-α-naphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin (B. **24**, 2167). **Phenylrosindulin**, Schmp. 235°; seine Disulfosäure ist das Azocarmin (D. R. P. 45370).

Naphtindulin $NH:C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, Schmp. 250°, wird aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Naphtylamin und Anilin gewonnen (A. **262**, 262; **272**, 311); sein Anilidoderivat ist das Naphtylviolett; das Anilidoderivat des Phenylnaphtindulins, das Naphtylblau, entsteht u. a. durch innere Condensation von Benzolazo-α-naphtylphenylamin.

Den Naphtindulinen schliesst sich das **Magdalaroth** an (Hofmann, B. **2**, 412), das aus Amidoazonaphtalin mit salzsaurem α-Naphtylamin entsteht und wahrscheinlich folgende Constitution hat: $NH:C_{10}H_5 \lessgtr \genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}}{N(C_{10}H_7)} \gtrless C_{10}H_5NH_2$ (B. **26**, 2235).

Von den Indonen (vgl. **286**, 242) findet das **Rosindon** $O:C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, in From seiner Sulfosäure als ponceaurother Farbstoff technische Verwendung (vgl. auch Safraninone und Safranole).

Safranine. Als Amidoderivate von Indulinen sind wahrscheinlich die Safranine zu betrachten, jedoch ist ihre Constitution noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Ihre starke Basicität, die durch Einführung von Acetylgruppen in den NH_2-Rest nicht herabgemindert wird, sowie der Umstand, dass aus dem Phenosafraninsalz eine anscheinend hydroxylhaltige Base erhalten wurde, führten zur Annahme einer ammoniumhydroxydartigen Structur der Safranine, welche sich derjenigen der Stilbazonium- und Phenazoniumbasen (S. 586, 588) anschloss. Neuere Arbeiten (B. **28**, 1582) machen diese Auffassung unwahrscheinlich; man sieht vielmehr die Ursache der Basicität in der

Chinonimidgruppe, welche in den Salzen, ähnlich wie bei den Rosanilinfarbstoffen (S. 354) durch Aufnahme von HCl u. s. w. fünfwerthig wird. Strittig ist ferner auch die Frage nach der Stellung der Amidogruppe in den Safraninen, da die Bildungsweisen sowohl die Annahme zulassen, dass die Amidogruppe den mittleren Phenylkern substituirt, als auch die, dass sie an dem äusseren Benzolkern steht.

Bildungsweisen der Safranine: 1) Oxydation des Gemenges von einem Indamin und einem Monamin:

$$NH{:}C_6H_4{\overset{N}{\diagup\!\!\diagdown}}C_6H_4NH_2 + NH_2C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{O} HClNH{:}C_6H_3{<}\begin{matrix}N\text{——}\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_6H_3NH_2$$

Phenylenblau — Phenosaraninchlorid

oder

$$\begin{matrix}NH{:}C_6H_4\\NH_2.C_6H_4\end{matrix}{>}N + NH_2C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix}NH_2C_6H_3{<}\overset{N}{\cdot}{>}C_6H_4\\ N\\ NH_2C_6H_4 \diagup \quad \diagdown Cl\end{matrix}$$

2) Oxydation eines Gemenges von m-Amidoderivaten des Diphenylamins mit p-Diaminen oder Chinondichlorimiden:

$$NH_2C_7H_6{\diagdown}NH(C_7H_7) + NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[HCl]{O} HClNH{:}C_7H_5{<}\begin{matrix}N\text{——}\\N(C_7H_7)\end{matrix}{>}C_6H_3NH_2$$

m-Amidoditolylamin

oder

$$NH_2C_7H_6{\overset{NH}{\diagup\!\!\diagdown}}C_7H_7 + NH_2C_6H_3NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}NH_2C_7H_6{<}\overset{N}{\cdot}{>}C_7H_6\\ N\\ NH_2C_6H_4 \diagup \quad \diagdown Cl\end{matrix}$$

Da indessen nach der letzteren Bildungsweise auch m-Amidotolylmethylamin mit p-Phenylendiamin zu einem Farbstoff mit Safranineigenschaften oxydirt wird, dem nur die Constitution: $NH{:}C_7H_5{<}\begin{matrix}N\text{——}\\N(CH_3)\end{matrix}{>}C_6H_3NH_2$ zukommen kann (B. 28, 1579), ist wohl die erstere Formulirung und damit die Annahme der symmetrischen Stellung der Amidogruppe in den Safraninen vorzuziehen.

Die Safranine bilden beständige meist roth gefärbte einsäurige Salze. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen blau, dann roth (Dissociation unbeständiger, mehrsäuriger Salze; vgl. Eurhodine S. 589), der umgekehrte Farbenwechsel erfolgt beim Säurezusatz zu verdünnten Salzlösungen. Eigenthümlich ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate. Die alkoholischen Lösungen der Safranine zeigen starke gelbrothe Fluorescenz. Ueber die Structur der freien Basen s. o. Durch Reduction der Safranine entstehen Leukobasen, die bei Gegenwart von Alkali sehr schnell die Farbstoffe regeneriren.

Phenosafraninchlorid $C_{18}H_{15}N_4Cl$, grünglänzende Blättchen oder stahlblaue Nadeln, bildet beim Kochen mit Baryt: Safranol (S. 593). Durch Kochen seiner Monodiazoverbindung mit Alkohol entsteht: **Aposafraninchlorid** $C_{18}H_{14}N_3Cl$, das beim Erwärmen mit Anilin in **Anilidoaposafranin** $(C_6H_5NH)(NH)C_6H_2(N_2C_6H_5)C_6H_4$ übergeht (B. 28, 1709). as-**Dimethyl-** und **Diaethylphenosafranin** (B. 28, 1356) werden aus Dimethyl- und Diaethyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin gewonnen; das Dimethylphenosafranin liegt dem Farbstoff Fuchsia zu Grunde; ein Homologes desselben ist das Girofflé des Handels. n-**Tetraaethylphenosafranin** ist der violette Farbstoff Amethyst.

Tolusafranin $C_{18}H_{13}(CH_3)N_4Cl$ bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Safranins, welches in der Baumwoll- und

Seidenfärberei zum Hervorbringen scharlachrother und rosenrother Töne dient. Es wird erhalten aus p-Toluylendiamin (S. 592) mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin, in der Technik aus dem Anilinöl für Safranin (S. 61), welches durch Diazotirung zum Theil in p-Amidoazotoluol übergeführt und dann durch Reduction in p-Toluylendiamin und o-Toluidin zerlegt wird.

Den Safraninen steht seiner Bildungsweise nach sehr nahe der Farbstoff **Indazin** $C_6H_5N:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_3N(CH_3)_2$, Schmp. 218°, der aus Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin entsteht; der analog aus Nitrosoanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin entstehende nicht methylirte Körper ist mit **Phenomauveïn** identisch, welches in naher Beziehung steht zum **Mauveïn** (Perkin 1856), dem ersten technisch dargestellten Anilinfarbstoff. Das Mauveïn wurde durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins mit Bichromat oder PbO_2 erhalten.

Safraninone und **Safranole** sind als Amido- und Oxyderivate der Indone zu betrachten; sie entstehen ähnlich den Safraninen aus m-Oxydiphenylaminen mit Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol (B. 28, 270, 503, 1354, 1578). **Safranol** $C_{18}H_{12}N_2O_2$ wird auch durch Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder Kali gewonnen.

Fluorindine: Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Homofluorinden, entspricht dem Triphendioxazin (S. 575):

$$C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H_4, \qquad C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$$

Triphendioxazin — Homofluorindin.

Wie dieses durch Oxydation von o-Amidophenol, so entstehen die Fluorindine durch Oxydation oder Erhitzen der Salze von o-Diaminen, wobei als Zwischenproducte as-Diamidophenazine (S. 589) auftreten:

$$C_6H_4{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_2\left\{{}^{[1]NH_2}_{[2]NH_2}\right. + \left.{}^{H_2N[1]}_{H_2N[2]}\right\}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$$

as-Diamidophenazin — o-Phenylendiamin — Homofluorindin.

Die Fluorindine bilden meist grünglänzende, unzersetzt sulimirende, sehr schwer lösliche Krystalle, deren Lösungen prachtvolle, ziegelrothe Fluorescenz zeigen.

Methylhomofluorindin $C_6H_4{=}(N_2H){\equiv}C_6H_2{\equiv}(N_2.CH_3){=}C_6H_5$ entsteht aus HCl-Diamidophenazin mit Methyl-o-phenylendiamin (B. 28, 395). **Fluorindin** $C_6H_4{=}(N_2.C_6H_5){\equiv}C_6H_2{\equiv}(N_2.C_6H_5){=}C_6H_4$ entsteht aus Azophenin (S. 162) durch Oxydation, sowie aus Phenylindulin (s. o.) durch Sublimation u. a. m. (B. 28, 293).

Ein gemischtes Oxazin-Phenazin ist das **Triphenazinoxazin:**

$$C_6H_4{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H_2{<}{}^{N}_{NH}{>}C_6H_4$$

welches aus as-Dioxyphenazin mit o-Amidophenol oder aus Amidophenoxazon $C_6H_4{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{NH_2}$ mit o-Phenylendiamin entsteht (B. 28, 299).

4. Substanzen mit triheteroatomigen sechsgliedrigen Ringen, welche ausser Stickstoff noch O- und S-Glieder enthalten, sind nur in geringer Zahl bekannt. Einige entstehen in ähnlichen Reactionen, wie entsprechende fünfgliedrige Ringderivate.

Wie die fünfgliedrigen Azoxime (S. 509) aus den Amidoximen mit Carbonsäurechloriden, so entstehen ihre sechsgliedrigen Ringhomologen aus Amidoximen mit α-Chlorfettsäuren (B. **22**, 3161; **27**, 3353; **28**, 1374):

$C_6H_5C—NH_2$ (‖ NOH) + OHCO (· $ClCH_2$) ⟶ $C_6H_5C—NH—CO$ (‖ N—O—CH_2)

Benzenylamidoxim — Chloressigsäure — Benzenylamidoxim-essigsäureesoanhydrid, Schmp. 148°.

Den fünfgliedrigen Furazanen oder Azoxazolen (S. 508) entsprechen sechsgliedrige *Azoxazin*derivate. Durch Reduktion des Diisonitrosoacetondicarbonsäureesterhyperoxyds erhält man **Oxyazoxazindicarbonsäureester**:

$CO_2RC—CO—CCO_2R$ (‖ ‖ N—O—O—N) → $CO_2RC—C(OH)=CCO_2R$ (‖ N—O—NH)

aus welchem durch Umformung eine Reihe weiterer Azoxazinderivate dargestellt worden sind (B. **26**, 999).

Den Thio-[b,b_1]-diazolen (S. 510) homolog sind die *Thiodiazine* oder *Diazthine*; ein n-**Phenylthiopentahydrodiazthin**, Schmp. 94°, wird durch Condensation von Phenylsulfocarbazinsäure mit Aethylenbromid erhalten (B. **27**, 2516):

SC—SH (NH—NHC_6H_5) + $BrCH_2$ ($BrCH_2$) → SC—S—CH_2 (NH—N(C_6H_5)—CH_2)

Benzoderivate der Diazthine entstehen aus Phenylthiosemicarbaziden mit Salzsäure (B. **27**, 861) (S. 115):

C_6H_4<(NH—NH, H SCNH$_2$) ⟶ C_6H_4<(NH—N, S—CH)

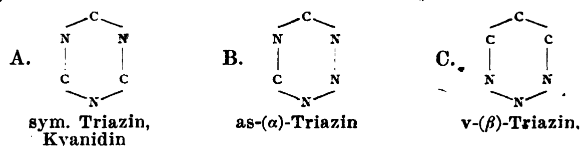
Phenylthiosemicarbazid — Benzodiazthin.

Benzodiazthin, *Phenylsulfocarbizin*, Schmp. 129°, wird durch Schmelzen mit Aetzkali zu o-Amidothiophenol gespalten. Aehnlich verhalten sich **Benzo-n-methyldiazthin**, aus as-Phenylmethylsemicarbazid, u. a. m.

Einen sechsgliedrigen Ring mit zwei S-Gliedern und einem N-Glied enthalten die **Thialdine** (I, 201), welche aus den Trithioaldehyden durch Einwirkung von Ammoniak, u. a. m. gewonnen werden.

5. Triazine.

Es sind Derivate aller drei möglichen metameren Triazine bekannt:



sym. Triazin, Kyanidin — as-(α)-Triazin — v-(β)-Triazin.

A. **Sym. Triazine, Kyanidine:** Der Formel des symmetrischen Triazins entspricht der hypothetische *Tricyanwasserstoff*, auf welchen man die Metallocyanwasserstoffsäuren (I, 228) zurückführt. Derivate dieses Triazins sind ferner eine Reihe polymerer Cyanverbindungen, wie Cyanursäure, Sulfocyanursäure, Cyanurchlorid, Melamin, Isomelamin u. a., die bereits früher abgehandelt wurden.

Alkyl- und Phenylderivate des sym. Triazins oder Kyanidins erhält man

1) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzonitril mit Benzoylchlorid oder Fettsäurechloriden; bei Anwendung von Benzoylchlorid verläuft die Reaktion, am besten unter Zusatz von Chlorammonium, wahrscheinlich folgendermassen (B. **25**, 2263):

$$2C_6H_5CN + C_6H_5COCl \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CCl & & OCC_6H_5 \\ \| & & | \\ N—C(C_6H_5)=N \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} C_6H_5C—N=CC_6H_5 \\ \| \quad\quad | \\ N—C(C_6H_5)=N \end{matrix}$$

2) Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Carbonsäureamidine (B. **25**, 1624):

$$\begin{matrix} C_6H_5C—NH_2 \\ \| \\ NH \end{matrix} + NH_2C(C_6H_5)=NH \xrightarrow{O(COCH_3)_2} \begin{matrix} C_6H_5C—N=CCH_3 \\ \| \quad\quad | \\ N—C(C_6H_5)=N \end{matrix};$$

wie Fettsäureanhydride wirkt auch Carbonylchlorid unter Bildung von Oxykyanidinen (B. **25**, 1424).

Die Kyanidine sind schwache einsäurige Basen und können mehr oder weniger leicht in NH_3 und Carbonsäuren gespalten werden.

Diphenylmethylkyanidin $C_3(C_6H_5)_2(CH_3)N_3$, Schmp. 110°, aus Benzamidin und Acetanhydrid, liefert durch Oxydation Diphenylkyanidincarbonsäure, welche unter Verlust von CO_2 leicht in **Diphenylkyanidin** $C_3(C_6H_5)_2HN_3$, Schmp. 75°, übergeht (B. **23**, 2382). **Triphenylkyanidin, Kyaphenin** $C_3(C_6H_5)_3N_3$ ist zuerst aus Benzoylchlorid und Kaliumcyanat (Cloëz, 1859), dann durch Polymerisation von Benzonitril mit conc. SO_4H_2, aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Al_2Cl_6 (s. o.), sowie durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Cyanchlorid und Brombenzol (*Constitutionsbeweis*) erhalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in NH_3 und Lophin (S. 493) gespalten. **Perchlortrimethylkyanidin** $C_3(CCl_3)_3N_3$, Schmp. 96°, entsteht durch Polymerisation von Trichloracetonitril.

Diphenyloxykyanidin $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, Schmp. 289°, aus Benzenylamidin mit $COCl_2$ (vgl. B. **23**, 163), bildet ein gut krystallisirendes Natriumsalz; mit PCl_5 liefert es Diphenylchlorkyanidin, Schmp. 139°, welches sich wie ein Säurechlorid verhält, z. B. mit NH_3 leicht in Diphenylamidokyanidin, Schmp. 172°, übergeht.

Diamidokyanidine sind die sog. Guanamine (I, 403), welche durch Erhitzen von fettsauren Guanidinsalzen, oder von Biguanid mit Fettsäuren entstehen:

$$\begin{matrix} NH_2C—NH_2 \\ \| \\ N—C(NH_2)=NH \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} NH_2C—N=CH \\ \| \quad\quad | \\ N—C(NH_2)=N \end{matrix}$$

Biguanid — Diamidokyanidin, Formoguanamin.

Aehnlich entsteht **Piperylamidokyanidin** $C_3(NC_5H_{10})(NH_2)HN_3$, Schmp. 194°, aus Piperylbiguanid durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder mit Chloroform und Kali schon bei 0° (B. **25**, 525).

Ein **Trioxykyanidin** ist die normale Cyanursäure (I, 410), **Trichlorkyanidin** des Cyanurchlorid (I, 412), **Triamidokyanidin** das Melamin, **Oxydiamido-** und **Dioxyamidokyanidin** das Ammelid und Ammelin. (I, 419). Die Isocyanursäure und ihre Abkömmlinge sind als Derivate eines Triketohexahydrokyanidins zu betrachten.

B. as-(α)-**Triazine**: Von dem einfachen Ring sind nur wenige Abkömmlinge bekannt: **1,2-Diphenyl-3-oxy-α-triazin** $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, Schmp. 218°, entsteht durch Condensation von Benzil (S. 373) mit Semicarbazid (B. **28**, R. 110):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N—CO \\ | \\ H_2N—NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=N—C(OH) \\ | \quad\quad\quad \| \\ C_6H_5C=N—N \end{matrix}$$

n-Phenyl- und n-Phenyl-n-alkylketotetrahydro-α-triazine werden durch Erhitzen des as-Phenylhydrazidoessigesters (S. 113) mit Formamid und substituirten Formamiden gewonnen (B. 28, 1228):

$$\begin{matrix} COOR \\ | \\ CH_2-N(C_6H_5)-NH_2 \end{matrix} + RHNCHO \longrightarrow \begin{matrix} CO-NR-CH \\ | \quad\quad \| \\ CH_2-N(C_6H_5)-N \end{matrix}$$

n-Diphenylketotetrahydrotriazin, Schmp. 205°, entsteht so mit Formanilid; ein isomeres **n-Diphenylketotetrahydrotriazin** $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CH \\ CO-N(C_6H_5)-N \end{matrix}$, Schmp. 174°, wurde aus Anilidoessigsäurephenylhydrazid $C_6H_5NHCH_2CON(C_6H_5)NH_2$ (S. 113) mit krystallisirter Ameisensäure erhalten (B. 26, 2616).

Zahlreicher sind die Derivate des Benzo- oder Phen-α-triazins: Sie entstehen 1) durch Reduktion von sym-o-Nitrophenylacidylhydrazinen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \quad COH \\ \diagdown NH-NH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=CH \\ \diagdown N=N \end{matrix}$$

2) Durch Condensation von Formazylverbindungen (S. 117) beim Kochen mit starken Säuren (B. 25, 3206, 3540; 26, 2788):

$$\begin{matrix} C_6H_5N=N \diagdown \\ C_6H_5NH-N \diagup \end{matrix} CCOCH_3 \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=N \\ \diagdown N=CCOCH_3 \end{matrix} (+ C_6H_5NH_2).$$

Die Phen-α-triazine sind *gelb* gefärbte, krystallinische Verbindungen von alkaloïdartigem Geruch und schwacher Basicität.

Phentriazin $C_6H_4(CN_3H)$, Schmp. 75°, Sdep. 235—240°, wird aus o-Nitrophenylformylhydrazin durch Reduction, oder aus Formazylcarbonsäureester durch Anilin- und CO_2-Abspaltung gewonnen; **Phenmethyltriazin** $C_6H_4[CN_3(CH_3)]$, Schmp. 89°, Sdep. 250—255°, aus o-Nitrophenylacetylhydrazin; **Phentriazylmethylketon** $C_6H_4[CN_3(COCH_3)]$, Schmp. 114°, aus Formazylmethylketon.

Verwandt mit den Phen-α-triazinen sind die Phendihydro-α-triazine, welche aus o-Amidoazoverbindungen mit Aldehyden entstehen, statt der zu erwartenden Alkylidenamidoverbindungen (B. 24, 1002, R. 948):

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N=NC_6H_5 \end{matrix} + CH_2O \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N-CH_2 \\ \diagdown N=NC_6H_5 \end{matrix}$$

Die Phendihydro-α-triazine sind *farblose*, schwach basische, beständige Körper, welche ohne Zersetzung mit Salzsäure auf 150° erhitzt werden können.

Tolu-n-tolyl-α-dihydrotriazin $C_7H_6[CH_2N_3(C_7H_7)]$, Schmp. 178°. **Naphto-n,c-diphenyl-α-dihydrotriazin** $C_{10}H_6[CHN_3(C_6H_5)_2]$, Schmp. 193°, aus Benzolazo-β-naphtylamin mit Benzaldehyd.

C. Vom v- oder **β-Triazin** leiten sich die Phendihydro-β-triazine ab, welche als Ringhomologe der Azimidobenzole (S. 505) zu betrachten sind und sich aus den o-Amidobenzylaminen und o-Amidobenzamiden mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise bilden, wie die Phendihydrometadiazine oder Dihydrochinazoline mit Carbonsäuren (S. 581):

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown CH_2-NHC_6H_5 \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=N \\ \diagdown CH_2-NC_6H_5 \end{matrix}$$

Phen-n-phenyldihydro-β-triazin $C_6H_4[CH_2N_3(C_6H_5)]$, Schmp. 128° u. Z. (B. 25, 445). **Phen-n-benzyldihydro-β-triazin** $C_6H_4[CH_2N_3(C_7H_7)]$, Schmp. 91° (B. 28, R. 383). **Phenketodihydro-β-triazin**, *Benzazimid* $C_6H_4[CON_3H]$, Schmp. 212° u. Z., aus o-Amidobenzamid mit N_2O_3 (J. pr. Ch. 37, 432; 43, 446; 48, 92).

6. Tetrazine.

Von den drei möglichen, metameren Tetrazinringen:

a. C—N—N / C—N—N b. C—N—N / N—N—C c. C—N—C / N—N—N

sind nur die ersten beiden in einigen Körperklassen vertreten.

a. Vom benachbarten Tetrazin leiten sich die **Osotetrazone** ab (I, 322), die aus den Osazonen durch Oxydation entstehen und als n-Dialkyl- oder Dialphyldihydro-v-tetrazine zu betrachten sind:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH-N=CC_6H_5 \\ C_6H_5NH-N=CC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-N=CC_6H_5 \\ C_6H_5N-N=CC_6H_5 \end{matrix}$$

Sie gehen beim Erhitzen oder Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid in Triazole (S. 504) über.

Ein Benzoderivat des v-Tetrazins ist das **Phen-n-methyldihydrotetrazin**, Schmp. 62°, welches aus o-Amidophenylmethylhydrazin mit salpetriger Säure entsteht und den Phendihydro-β-triazinen (s o.) entspricht (J. pr. Ch. **41**, 176):

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} NH_2 \\ N(CH_3)-NH_2 \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow C_6H_4 \langle \begin{matrix} N=N \\ N(CH_3)NH \end{matrix}$$

Dagegen sind die Isophendihydrotetrazine den Phendihydro-α-triazinen analog zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Diazosalzen von o-Amidoazoverbindungen durch Reduction (S. 101) (B. **19**, 1457; **21**, 543):

$$C_7H_6 \langle \begin{matrix} N=NCl \\ N=NC_7H_7 \end{matrix} \longrightarrow C_7H_6 \langle \begin{matrix} N-NH \\ N-NC_7H_7 \end{matrix}$$

Azotoluol-o-diazochlorid — Tolu-n-tolyldihydroisotetrazin Schmp. 168°.

b. Von dem symmetrischen **Tetrazin** $\begin{matrix} CH-N=N \\ N-N=CH \end{matrix}$ leiten sich einige Alphylderivate ab, die sich durch ihre intensiv rothe Färbung auszeichnen, gegen Säuren beständig sind, durch Alkalien jedoch zersetzt werden (B. **26**, 2126; **27**, 984, 3273):

Diphenyltetrazin $C_2(C_6H_5)_2N_4$, blaustichig rothe Blättchen, Schmp. 192°, entsteht sehr leicht durch Oxydation von **Dihydrodiphenyltetrazin**, gelbe Nadeln, das durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidoäther gebildet wird:

$$2 \begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ OR \end{matrix} + 2NH_2NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C=N-N=CC_6H_5 \\ NH-NH \end{matrix}$$

Beim Erhitzen, durch gelinde Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft wird das Dihydroderivat in das Tetrazin verwandelt, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wiedergewonnen wird; beim Kochen mit den letzteren Reagentien geht die Reduction weiter, indem NH_3 und *Diphenyltriazol* (S. 507) entsteht. Beim Kochen mit Salzsäure bildet das Dihydrodiphenyltetrazin z. Th. *Diphenyloxybiazol* (S. 509), z. Th. aber geht es in das isomere

Isodihydrodiphenyltetrazin $\begin{matrix} C_6H_5C-NH-N=CC_6H_5 \\ N-NH \end{matrix}$, Schmp. 258°, über, das sich nicht mehr zu einem Tetrazin oxydiren lässt. n-Derivate dieses Isodihydrotetrazins gewinnt man auch synthetisch aus aromatischen Hydrazinen mit Chloroform und Kali:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.NH_2 \\ CHCl_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CHCl_3 \\ H_2N.HNC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-N=CH \\ CH=N-NC_6H_5 \end{matrix}$$

n-**Diphenylisodihydrotetrazin**, Schmp. 180°; n-**Ditolylisodihydrotetrazin**, Schmp. 185° (B. **23**, R. 250).

Ein Diketohexahydrotetrazin ist das

Diphenylurazin $\begin{matrix} C_6H_5N\text{---}NH\text{—}CO \\ CO\text{—}NH\text{—}NC_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 264°, welches durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid $C_6H_5NH.NHCONH_2$ und von Phenylcarbazinsäureester entsteht (B. **21**, 2329; A. **263**, 282). Ein isomeres Diphenylurazin bildet sich durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Natriumphenylhydrazin (B. **26**, R. 20).

Berichtigungen.

S. 10 Z. 5 v. o. lies: 2-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure statt 2-Dimethylcyclopentanon-1,3-dicarbonsäure.
„ 11 „ 22 „ o. „ . C. statt D.
„ 39 „ 11 „ o. „ Mesitylensäure statt Mesitylsäure.
„ 48 „ 13 „ u. „ Diazoimido- statt Azimido-
„ 56 „ 9 „ o. „ [2]- statt [4]-
„ 56 „ 10 „ o. „ [4]- statt [2]-
„ 82 „ 19 „ u. „ $C_6H_4\begin{cases}[1]NH \\ [2]N\end{cases}>N$ statt $C_6H_4\begin{cases}[1]NH \\ [2]H\end{cases}>N$
„ 97 „ 18 „ u. „ m-Diamidoazoxybenzol statt m-Diamidoazobenzol.
„ 113 „ 22 u. 24 v. o. lies: n-Phenylketotetrahydro- statt n-Phenylketodihydro-
„ 115 „ 13 v. o. lies: Phenyldithio- statt Phenylthio-
„ 115 „ 15 „ o. „ Phenylthiopenta- statt Phenylpenta-
„ 188 „ 13 „ u. „ Mesitylencarbon- statt Mesitylen-
„ 191 „ 2 „ o. „ Aethylenbenzenylamidin statt Aethylenbenzenyldiamin.
„ 202 „ 14 „ u. „ Dinitrophenylessigsäure statt Dinitroessigsäure.
„ 228 „ 7 „ u. „ o-Chlormethylbenzanilid statt o-Chlormethylbenzamid.
„ 228 „ 22 „ o. „ 190° statt 140°.
„ 230 „ 27 „ o. „ Benzorthoxazinon statt Benzisoxazinon.
„ 232 „ 15 „ o. „ o-Acetylbenzolcarbon- statt o-Acetylcarbon-
„ 236 „ 14 „ u. „ 2-Methylisophtalsäure statt 2-Mesitylisophtalsäure.
„ 240 „ 1 u. 2 v. o. ist der Satztheil: „und von β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) mit MnO_4K" zu streichen (vgl. S. 405).
„ 250 „ 20 v. o. lies: (S. 256) statt (S. 266).
„ 311 „ 18 „ u. „ oder statt und.
„ 320 „ 17 „ o. „ Röhren statt Kohlen.
„ 327 „ 4 „ u. „ Sulfocamphyl- statt Sulfoamphyl-
„ 378 „ 12 „ o. „ Diphenylacetylen statt Diphenylenacetylen.
„ 388 „ 6 „ u. „ M. **10**, 115 statt B. **10**, 115.

Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure, verbdgn oder vbdgn = verbindungen.

C.

D.

I.

L.

M.

O.